

WASSERSTOFFBRÜCKEN AN ALUMINIUMOXIDOBERFLÄCHEN -
ADSORPTIONSSTRUKTUREN UND DYNAMISCHES VERHALTEN
ADSORBIERTER ALKOHOLE

Benno Stübner

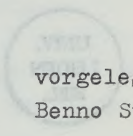
—

1970

—

WASSERSTOFFBRÜCKEN AN ALUMINIUMOXIDOBERFLÄCHEN -
ADSORPTIONSSTRUKTUREN UND DYNAMISCHES VERHALTEN
ADSORBIERTER ALKOHOLE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt von
Benno Stübner

München 1978

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Knözinger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 01. 1978



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1973 bis Juli 1977 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München und am Centre de Recherche sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfaite in Orléans angefertigt.

Zu großem Dank bin ich Herrn Professor Dr. H. Knözinger verpflichtet, der mir dieses Dissertationsthema zur Verfügung stellte und mich mit vielen wertvollen Anregungen bei der Fertigstellung dieser Arbeit unterstützte.

Herrn Professor Dr. J. J. Fripiat darf ich für die umfassende Betreuung bei den NMR-Messungen und seinen jederzeit freundlichen Rat danken.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. J. Conard, der mich in die Methodik der Kernresonanzmessungen einführte.

Herrn Dr. R. Knorr danke ich für die Kernresonanzmessungen der flüssigen Alkohole.

Schließlich danke ich Herrn W. Ruhmann und vor allem Herrn D. Dautzenberg für ihre Hilfe bei der Herstellung der deuterierten Alkohole.

Dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung eines Chemiefonds-Stipendiums.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Adsorbens und Adsorptiv	4
2.1 Modellvorstellungen der Aluminiumoxidoberfläche	4
2.2 Herstellung und physikalisch-chemische Daten des Adsorbens	13
2.3 Das Adsorptiv: Isobutanol und seine deuterierten Formen	14
3. Experimentelle Methoden	19
3.1 Gravimetrische Adsorptionsmessung	19
3.1.1 Geräteaufbau	19
3.1.2 Versuchsbeschreibung	22
3.1.3 Störende Effekte und Meßfehler	23
3.2 IR-Spektroskopie im Grundswingungsbereich von 800 bis 4.000 cm^{-1}	26
3.2.1 Geräteaufbau und Versuchsbeschreibung	26
3.2.2 Meßfehler	28
3.3 IR-Spektroskopie im Oberschwingungsbereich von 4.000 bis 12.500 cm^{-1}	30
3.3.1 Geräteaufbau und Versuchsbeschreibung	30
3.3.2 Meßfehler	32
3.4 Mikrokatalytische Experimente	33
3.5 Messung der Gleichstromleitfähigkeit	35
3.5.1 Geräteaufbau und Versuchsbeschreibung	35
3.5.2 Meßfehler	36
3.6 Dielektrische Verlustmessung	37
3.6.1 Apparatur und Meßmethode	37
3.6.2 Meßfehler	39
3.7 Kernmagnetische Resonanzmessungen	40
3.7.1 Probenherstellung	40

3.7.2 Geräteaufbau und Prinzip der Puls kernreso- nanzmessung	41
3.7.2.1 Geräteaufbau	41
3.7.2.2 Prinzip der Puls kernresonanzmessung	44
3.7.3 Versuchsbeschreibung	46
3.7.4 Meßfehler	50
4. Meßergebnisse und Interpretation	51
4.1 Gravimetrische Messungen	51
4.1.1 Gestalt der Isothermen	51
4.1.2 Irreversibel adsorbierte Moleküle	53
4.1.3 Reversibel adsorbierte Moleküle	54
4.1.4 Abhängigkeit vom Hydroxylierungsgrad	54
4.1.5 Zusammenfassung	54
4.2 IR-Spektroskopie im Grundswingungsbereich	57
4.2.1 Al_2O_3 -Oberfläche nach Vorbehandlung	57
4.2.2 Flüssigkeitsspektren	60
4.2.3 Adsorptionsspektren	63
4.2.3.1 Das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$	63
4.2.3.2 Das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{D}_2)\text{-OH}$	66
4.2.3.3 Kontinuierliche Absorption im Bereich von 3.500 bis 1.000 cm^{-1}	68
4.3 IR-Spektroskopie im Obertonbereich	72
4.3.1 Al_2O_3 -Oberfläche nach Vorbehandlung	72
4.3.2 Flüssigkeitsspektren	74
4.3.3 Adsorptionsspektren	81
4.4 Mikrokatalytische Experimente	84
4.5 Messungen der Gleichstromleitfähigkeit	85
4.6 Dielektrische Verlustmessungen	88
4.6.1 Grundlagen	88
4.6.2 Ergebnisse	91
4.6.3 Zusammenfassung	95
4.7 Magnetische Kernresonanzmessungen	96
4.7.1 Linienform	96

	Seite
4.7.2 ^{27}Al -Resonanz	100
4.7.3 Relaxationszeiten des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{D}_9)\text{-OH}$	101
4.7.4 Longitudinale Relaxationszeit des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{-OD}$	115
5. Diskussion der Meßergebnisse	118
5.1 Zusammenfassung der Meßergebnisse	118
5.1.1 Gravimetrische und IR-Messungen	118
5.1.2 DK- und NMR-Messungen	123
5.2 Modelle für die Adsorption von Isobutanol an Aluminiumoxid	125
5.3 Ergänzung des Adsorptionsmodells aufgrund der DK- und NMR-Ergebnisse	137
6. Zusammenfassung	145

1. Einleitung

Katalysatoren haben heute eine große Bedeutung in der chemischen Industrie und auch im Umweltschutz erlangt.

Um die sich stellenden Probleme, wie z.B. Dehydratisierung, Isomerisierung und Cracking zu lösen, wird eine große Zahl verschiedener Katalysatoren verwendet.

Aluminiumoxid und Siliziumdioxid können als die wichtigsten Grundbausteine dieser Katalysatoren bezeichnet werden, weswegen Kenntnisse über die Oberflächeneigenschaften und das Adsorptionsverhalten gerade dieser Oxide von besonderem Interesse sind.

Am Beispiel der Dehydratisierung von Alkohol an Aluminiumoxid (87) wurde gezeigt, wie wichtig für die Aktivierung von reagierenden Molekülen Wasserstoffbrücken (H-Brücken) und Protonenfluktuationen sind. Mit Hilfe einer genauen Kenntnis dieser Vorgänge wurde erwartet, daß eine bessere Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen und den Oxidoberflächen möglich sein wird.

Es ist bekannt, daß Oxide wie das Siliziumdioxid Hydroxylgruppen mit guten Protonendonatoreigenschaften besitzen, weswegen nach Adsorption eine mögliche Bildung von H-Brücken meist über die Oberflächenhydroxylprotonen erfolgt (7).

Andere Oxide wie das hier untersuchte $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigen dagegen ausgeprägte Protonenakzeptoreigenschaften. Daher liefern in diesem Fall Adsorbatmoleküle mit Hydroxylgruppen zumindest einen Teil der für H-Brücken notwendigen Protonen.

Charakteristisch für die Aluminiumoxide sind außerdem die bei Ausheiztemperaturen von über 470 K entstehenden Lewis-sauren Zentren, die eine starke, oft irreversible Adsorption verursachen.

Auf diese Weise können bewegliche Protonen nicht nur durch an H-Brückenbindungen beteiligten, Brönsted-sauren Oberflächenhydroxylprotonen entstehen, sondern auch durch Chemisorption

von Molekülen wie Wasser, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen.

Die Brönsted-Acidität von Oxidoberflächen und die Existenz von beweglichen Protonen sind jedoch zwei nur schwer voneinander zu trennende Phänomene, die schon in einer größeren Anzahl von verschiedenen Adsorptionssystemen beschrieben wurden (1, 2).

Fripiat et al. (3) fanden nach Adsorption von Ammoniak an Siliziumdioxid H-Brückenstrukturen der Art: $\text{N}^+\text{H}_3\text{-H...NH}_3$. Dabei werden die Adsorbatmoleküle über H-Brücken an die Oberfläche gebunden, und die sauren Oberflächenhydroxylprotonen sind Anlaß für die Bildung dieser dimeren Strukturen. Diese stark polarisierten Adsorptionsstrukturen mit ihren Überschußprotonen verursachen eine kontinuierliche IR-Absorption, die sich von den OH-Valenzschwingungen zu niederen Wellenzahlen erstreckt.

Ein ähnliches Adsorptionsverhalten zeigte auch das von Knözinger (4) beschriebene System $\text{SiO}_2/\text{Pyridin}$.

Beim System $\text{SiO}_2/\text{Alkohol}$, das kürzlich von Stählin (5) untersucht wurde, konnte dagegen keine kontinuierliche Absorption beobachtet werden. Die Anzahl stark polarisierter H-Brücken und die Dichte der Überschußprotonen ist hier zu gering, vor allem weil die Alkoholmoleküle nicht basisch genug sind, um einen Protonentransfer zu ermöglichen.

Bei Adsorption von Alkohol an Aluminiumoxid wurde erwartet, daß ähnlich wie bei den Systemen SiO_2/NH_3 und $\text{SiO}_2/\text{Pyridin}$ polarisierte Moleküle und H-Brücken entstehen, die Protonenfluktuationen und eine kontinuierliche IR-Absorption verursachen.

Eine genauere Untersuchung des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Isobutanol}$ sollte eine bessere Beschreibung der Oberflächeneigenschaften und des Adsorptionsverhaltens dieses Oxids liefern.

Über die kontinuierliche Absorption in diesem speziellen Falle wurde kürzlich berichtet (6). Mögliche Adsorptionsstrukturen können aus der Literatur entnommen werden. Auf die Bedeutung von sauren Protonen auf der Aluminiumoxidoberfläche wurde

schließlich von Hall et al. (8) am Beispiel der Isomerisierung von Cyclopropan zu Propylen hingewiesen.

Um das Verhalten beweglicher Protonen und die Art der Adsorptionsstrukturen zu untersuchen, wurden bisher neben der IR-Spektroskopie (3,4,9-11) und der Gravimetrie vor allem auch Leitfähigkeits- (12-14), dielektrische (3,12) und Kernresonanzmessungen (3,15) durchgeführt.

Diese Meßmethoden wurden auch für das vorliegende System Al_2O_3 /Isobutanol angewandt.

2. ADSORBENS UND ADSORPTIV

2.1 Modellvorstellungen der Aluminiumoxidoberfläche

Physikalische und chemische Vorgänge an einer Oberfläche lassen sich nur deuten, wenn deren Beschaffenheit hinlänglich bekannt ist. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalysen läßt sich der Gitteraufbau des jeweiligen Festkörpers bestimmen. Man kann jedoch nicht erwarten, daß die Oberfläche den inneren Aufbau eines Kristalles genau widerspiegelt.

Ein zusätzliches Problem sind die verschiedenen kristallographischen Ebenen, die als Oberflächen dienen können. Es liegen hauptsächlich die Ebenen vor, für die die Oberflächenenergie der Teilchen klein ist. Unter dieser Annahme bilden sich an der Oberfläche dicht besetzte Ebenen aus, welche bei der Kristallzüchtung relativ langsam wachsen. In Richtung der starken Bindungen dagegen ist das Wachstum schneller, und die senkrecht dazu liegenden, weniger dicht besetzten Ebenen werden bald von der Oberfläche verdrängt.

Kann man sich mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse und durch Betrachtungen des Kristallwachstums nur eine grobe Vorstellung über den Aufbau der Oberfläche machen, so lassen sich genauere Aussagen, auch über die chemischen Eigenschaften, durch die Adsorption von Sondenmolekülen erhalten. Man unterscheidet dabei zwei Möglichkeiten der Adsorption: die Physisorption und die Chemisorption.

Bei ersterer tritt die Elektronenwolke der adsorbierten Substanz als Ganzes mit dem Adsorbens in Wechselwirkung, was nur eine Polarisation zur Folge hat. Bei der Chemisorption dagegen findet ein Elektronenaustausch und eine Bildung neuer molekularer Orbitale mit gemeinsamen Elektronen zwischen Adsorptiv und Adsorbens statt. Mit Hilfe der Physisorption läßt sich die spezifische Oberfläche, die Teilchen- und die Porengröße des Adsorbens messen, und aus den Isothermen können die Adsorptionsentropie und die isostere Adsorptionswärme der verwendeten Sondenmoleküle berechnet werden.

Eine weitere Charakterisierung der Oberfläche und auch des Adsorbats gelingt dann durch Chemisorption geeigneter Moleküle. Es kann zum Beispiel die Anzahl und Stärke saurer und basischer Zentren oder die Art der chemischen Reaktion adsorbierter Moleküle bestimmt werden.

Diese physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden ermöglichen es unter anderem, Modelle von Oberflächen zu entwickeln.

Aluminiumoxid kommt in vielen kristallographischen Modifikationen (16) vor, von denen das γ - und η - Al_2O_3 von besonderem Interesse für die Adsorption und die Katalyse sind, da sie große spezifische Oberflächen haben (zwischen 100 und 250 m^2/g).

Beide Formen weisen eine Spinellstruktur auf. Es handelt sich jedoch um ein Defektgitter, bei dem nur $21 \frac{1}{3}$ Al^{3+} -Ionen pro Elementarzelle statistisch auf die 24 oktaedrischen und tetraedrischen Kationenplätze verteilt sind. Eines der ersten Modelle für die Aluminiumoxidoberfläche stammt von Peri (17,18). Es wurde jedoch im Laufe der Zeit immer wieder geändert, verbessert oder verworfen (16).

Der wahrscheinlich schwächste Punkt beim Oberflächenmodell von Peri ist die Annahme, daß die (100)-Ebene den Hauptbeitrag zur Oberfläche des γ - Al_2O_3 liefern soll.

Tatsächlich muß angenommen werden, daß bei polydispersen Materialien eine Anzahl verschiedener Kristallebenen zur Bildung der Oberfläche beitragen. Diese sind auch Anlaß für ganz unterschiedliche Umgebungen der Oberflächenhydroxylgruppen, mit deren Hilfe man gewöhnlich die Oberfläche zunächst charakterisiert.

Lippens (19) hat beim γ - Al_2O_3 besonders die (110)-Ebenen und beim η - Al_2O_3 die (111)-Ebenen genauer untersucht und beschrieben. Es wird angenommen, daß vornehmlich diese Ebenen die jeweiligen Oberflächen bilden.

Dies ist auch nach dem Spinellgesetz (20) zu erwarten, wonach die Spinelloberfläche durch die (110)- und die (111)-Ebenen geprägt wird, wobei die (111)-Ebene eine unvollkommene Spaltfläche und Zwillingsene ist.

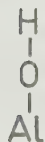
Zecchina und Borello (21-23) entwarfen hiervon ausgehend ein Modell für das γ - und η - Al_2O_3 , wobei sie sich auf mikrokalorimetrische und IR-spektroskopische Untersuchungen der De- und Rehydratation stützten. Sie postulierten zwei Klassen von Hydroxylvalenzschwingungen, und zwar bei 3.800 bis 3.780 cm^{-1} und bei 3.740 bis 3.690 cm^{-1} . Die erste Klasse wird den OH-Gruppen zugeordnet, die zu einem Al^{3+} -Ion mit tetraedrischer Umgebung gehören; die zweite Klasse der Hydroxylgruppen soll einen Sauerstoff besitzen, der sowohl an ein oktaedrisch wie auch an ein tetraedrisch koordiniertes Al^{3+} -Ion gebunden ist.

Das Auftreten von insgesamt fünf Hydroxylschwingungen wird durch die unterschiedliche Umgebung dieser beiden Zentren erklärt. Einen wesentlichen Einfluß auf die Bandenlage sollten die benachbarten Sauerstoffionen und OH-Gruppen haben. Das heißt jedoch, daß das Modell von Peri für die Identifizierung aller OH-Schwingungen zumindest teilweise übernommen werden muß.

Tsyganenko und Filimonov (24) haben eine Reihe von Oxiden untersucht, die jeweils mehrere Absorptionsbanden der freien Hydroxylschwingungen zeigten. Diese Tatsache konnte dadurch erklärt werden, daß das Sauerstoffion der OH-Gruppe an eine unterschiedliche Anzahl von Metallionen des Festkörpers gebunden ist:

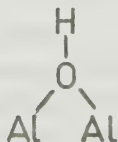
Abbildung 1

Typ I



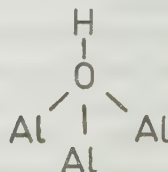
$\nu_{\text{OH}}: 3.800 \text{ cm}^{-1}$

Typ II



3.740 cm^{-1}

Typ III



3.700 cm^{-1}

Möglichkeiten der Bindungen zwischen Sauerstoff- und Aluminiumionen des Aluminiumoxids mit den entsprechenden Hydroxylgruppenfrequenzen (24).

Da die Ausbildung von Koordinationsbindungen des Sauerstoffions eine Erniedrigung der Valenzschwingungsfrequenz der OH-Gruppen bedeutet, wird erwartet, daß die Absorptionsfrequenz vom Typ I bis zum Typ III abnimmt.

Diese drei Spezies beschreiben die intensivsten Hydroxylschwingungen des γ - und des η - Al_2O_3 . Die restlichen beiden, nach guter Auflösung zu erkennenden Banden, werden ähnlich wie bei Zecchino und Borello (22) durch unterschiedliche Umgebungen der OH-Gruppen erklärt.

Das neueste Modell, mit dem die fünf Valenzschwingungen der Oberflächenhydroxylgruppen des Aluminiumoxids interpretiert werden können, wird von Knözinger und Ratnasamy (25) vorgeschlagen.

Zunächst wird die (111)-Ebene betrachtet, die nach Lippens (19) aus der A- oder B-Schicht (siehe Abb. 2 und 3) bestehen kann.

Léonard et al. (26) stellten fest, daß die Al-O-Vektoren des η - Al_2O_3 länger sind als diejenigen des γ - Al_2O_3 , was auf eine dichtere Packung des Sauerstoffgitters im γ - Al_2O_3 schließen läßt. Diese Beobachtung ist vereinbar mit der Annahme von Lippens (19), daß das η - Al_2O_3 eine häufigere Fehlordnung der Schichtfolgen aufweist. Somit ist es möglich, daß die (111)-Ebenen des η - Al_2O_3 auch an der Oberfläche von der A- und der B-Schicht gebildet werden.

Der Aufbau der Oberfläche durch andere Ebenen soll hier noch nicht berücksichtigt werden.

Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, wird bei der idealen A-Schicht die Oberfläche durch zwei verschiedenartige Sauerstoffionen gebildet.

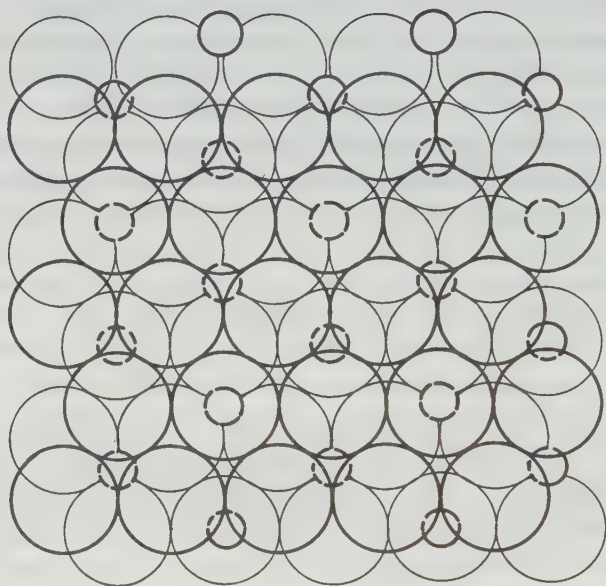


Abb.: 2 (111)-Ebene von Al_2O_3 , A-Schicht:
Abschluß der Oberfläche durch eine Schicht
von Sauerstoffionen;



Sauerstoffionen in oberster und in
zweiter Schicht



Aluminiumionen

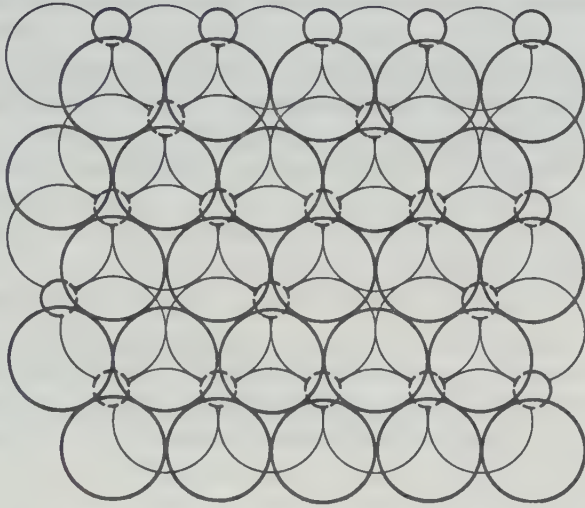


Abb.: 3 (111)-Ebene von Al_2O_3 , B-Schicht: Abschluß der Oberfläche durch eine Schicht von Sauerstoffionen;

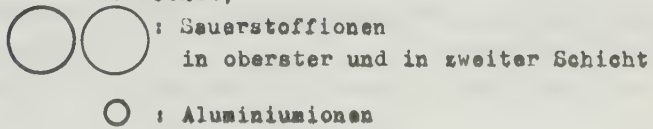


Tabelle 1: Oberflächenmodell von Al_2O_3

Ebene	Schicht	Sauerstoff- umgebungen	Nr.	Formalladung		Anz. d. Al^{3+} - Ionen	OH - cm^{-1}
				am Sauer- St.-Ion	an der OH- Gruppe		
111	B		III	-0,5	+0,5	3	3700-3710
			IIb)	-1,0	0	2	3740- 45
	A		IIa)	-0,75	+0,25	2	3730- 35
			Ia)	-1,25	-0,25	1	3760- 80
	A,B		Ib)	-1,5	-0,5	1	3785-3800
110	C		IIb)	-1,0	0	2	3740- 45
			Ia)	-1,25	-0,25	1	3760- 80
	D		Ib)	-1,5	-0,5	1	3795-3800
100			Ib)	-1,5	-0,5	1	3785-3800

Sauerstoffion;
 oktaedrisch und
 tetraedrisch
 koordinierte Al^{3+} -Ionen

Eines ist nur an ein tetraedrisch koordiniertes Al^{3+} -Ion gebunden (OIa; siehe Tabelle 1), während das zweite eine Bindung sowohl zu einem tetraedrisch wie auch zu einem oktaedrisch koordinierten Al^{3+} -Ion ausbildet (OIIa). Das Verhältnis der Anzahl dieser Sauerstoffionen auf der Oberfläche beträgt:

$$\text{OIa} : \text{OIIa} = 1 : 3$$

Die oberste Lage der idealen B-Schicht (Abb. 3) dagegen besteht aus Sauerstoffionen, die alle an oktaedrisch koordinierte Al^{3+} -Ionen gebunden sind. Drei Viertel der Sauerstoffionen bilden Bindungen zu zwei (OIIb) und ein Viertel Bindungen zu drei Al^{3+} -Ionen (OIII) aus.

Allein mit diesen vier unterschiedlichen Sauerstoffionen kann die ideale (111)-Ebene des η - Al_2O_3 nicht beschrieben werden. Da das Aluminiumoxid durch ein Defektgitter charakterisiert ist, müssen die Kationfehlstellen in obigem Modell mit berücksichtigt werden. Das heißt, man muß untersuchen, ob durch das Fehlen eines Kations solche Sauerstoffionen erzeugt werden können, die eine wesentlich andere Bindung aufweisen als die vier schon beschriebenen Sauerstoffionen.

Dies ist denkbar beim Typ OIIb. Fehlt hier ein Kation, dann liegt ein Sauerstoffion OIb vor, das nur eine Bindung zu einem oktaedrisch koordinierten Al^{3+} -Ion hat. Diese Bindung ist aufgrund der elektrostatischen Valenzregel von Pauling (39) etwas schwächer als diejenige zu nur einem tetraedrisch koordinierten Al^{3+} -Ion.

In Tabelle 1 werden die verschiedenen Bindungstypen der Oberflächensauerstoffionen (OIa.....OIII) aufgeführt.

Dabei spiegeln die römischen Ziffern die Einteilung nach Tsyganenko und Filimonov wider.

Die Stärke der Valenzbindungen p wurde nach Pauling (39) berechnet:

$$p = z/n$$

wobei z die Ladung und n die Koordinationszahl des Kations ist. Eine Addition der einzelnen Kationenbeiträge ergibt die jeweilige positive Ladung. Im Falle der Bindung eines Sauerstoffions

oder einer Hydroxylgruppe müssen dann jeweils zwei bzw. eine negative Elementarladung addiert werden, um die Formalladung zu berechnen.

Diese fünf Bindungstypen und die dazugehörigen OH-Valenzschwingungen können mit Hilfe der beiden Schichten der (111)-Ebene erklärt werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß die Kristallite des γ - Al_2O_3 nicht nur durch die (111)-Ebene geprägt werden. Aber selbst wenn für die Beschreibung der Oberfläche die (110)- und die (100)-Ebenen erforderlich sind, so liefern diese Ebenen keine Sauerstoffionen, die einen wesentlich neuen Bindungstyp aufweisen (siehe Tabelle 1).

Der Vorteil dieses Modells von Knözinger und Ratnasamy ist, daß sich sämtliche Hydroxylschwingungen ausschließlich durch die unterschiedlichen Bindungen der Oberflächensauerstoffionen ergeben, und es muß nicht, wie bisher, der Einfluß einer zusätzlichen Ligandenheterogenität postuliert werden.

Findet eine Dehydroxylierung dieser Oberfläche bei Temperaturen über 470 K statt, so werden in zunehmendem Maße Anionfehlstellen gebildet (siehe Kapitel 5.2). Der sich dadurch ergebende lokale Elektronenmangel führt zu Lewis-sauren Zentren, die als starke Adsorptionszentren bekannt sind (7). Bei geringen Äthanolbelegungen (7) von $6 \cdot 10^{-6}$ bis $8 \cdot 10^{-6}$ Mol/m² wurden isostere Adsorptionswärmen von 18 kcal/Mol gemessen.

Physisorbierte oder reversibel adsorbierte Moleküle werden hauptsächlich über H-Brücken an die Oberfläche gebunden. Wegen der geringen Acidität der Hydroxylgruppen des Aluminiumoxids ist für diese Bindungen meist das Adsorptiv der Protonendonator und das Oberflächensauerstoffion der Protonenakzeptor.

Die Adsorptionswärme beträgt in diesem System 11 kcal/Mol.

Trotz der relativ genauen Vorstellung, die man sich über die Oberfläche des Aluminiumoxids und deren Adsorptionsverhalten macht, sind doch alle Oberflächenmodelle für Aluminiumoxid mehr oder weniger idealisiert. Sie können daher nur ungefähr die geometrische und energetische Situation beschreiben, die ein Molekül "sieht", wenn es sich aus der Gasphase dem Adsorbens nähert.

2.2 Herstellung und physikalisch-chemische Daten des Adsorbens

Es wurde schon von Maciver et al. (27) gezeigt, daß das η - Al_2O_3 katalytisch aktiver ist als das γ - Al_2O_3 . Die Benetzungswärme des η - Al_2O_3 nimmt mit steigender Dehydroxylierungstemperatur stärker zu, und adsorbierte Moleküle werden bei vergleichbarer Ausheiztemperatur fester gebunden. Außerdem weist das η - Al_2O_3 eine größere BET - Oberfläche auf.

Daher fand hauptsächlich ein η - Al_2O_3 Verwendung, das aus Aluminium-Isopropylat hergestellt wurde.

Bei den gravimetrischen und den Infrarotuntersuchungen wurde zum Vergleich auch das δ - Al_2O_3 P 110 C 1 von Degussa und das η - Al_2O_3 , hergestellt aus Bayerit, verwendet. Sie haben eine spezifische Oberfläche von 100 bzw. 140 m^2/g .

Herstellung des η - Al_2O_3 :

Im Hinblick auf die geplanten NMR-Messungen war ein möglichst reines Oxid nötig, das weniger als 100 ppm Eisen enthalten sollte. Für die Hydrolyse des Aluminium-Isopropylats von der Firma Fluka AG wurde daher bidestilliertes, eisenfreies Wasser verwendet. Durch andauerndes Rühren wurde die Hydrolyse beschleunigt. Nach einigen Stunden ließ man den $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schlamm sich absetzen und saugte anschließend das entstandene Isopropanol samt destilliertem Wasser ab. Dies mußte so oft wiederholt werden, bis der Geruch von Isopropanol nicht mehr wahrnehmbar war.

Dabei wurde das Rührgefäß so gut es ging gegen Verunreinigungen aus der Atmosphäre abgeschlossen.

Das entstandene Hydroxid wurde dann 15 Stunden bei 370 K getrocknet und schließlich nach langsamer Temperatursteigerung bei 970 K 16 Stunden gesintert.

Dabei entstand die η -Phase des Al_2O_3 , dessen Spinellstruktur nachgewiesen wurde (28).

Einige physikalische Größen sollen in Tabelle 2 aufgeführt werden:

Tabelle 2:

η - Al_2O_3 aus Aluminium-Isopropylat

Oberfläche	$165 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$
Dichte	$3,7 \text{ g/cm}^3$
Primärteilchengröße	10^{-8} m
Ionenbindungscharakter zu etwa	63%

Verunreinigung durch folgende Elemente (in ppm):

Cr (0,9), Fe (70), Co (0,03), Zn (88), Sb (15,4).

Der Primärteilchendurchmesser berechnet sich aus der spezifischen Oberfläche und der spezifischen Dichte des Al_2O_3 . Der Ionenbindungscharakter kann nach Pauling (39) abgeschätzt werden.

Die Verunreinigungen wurden mit Hilfe einer Neutronenaktivierungsanalyse festgestellt.

Der Hydroxylierungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 4 zu sehen.

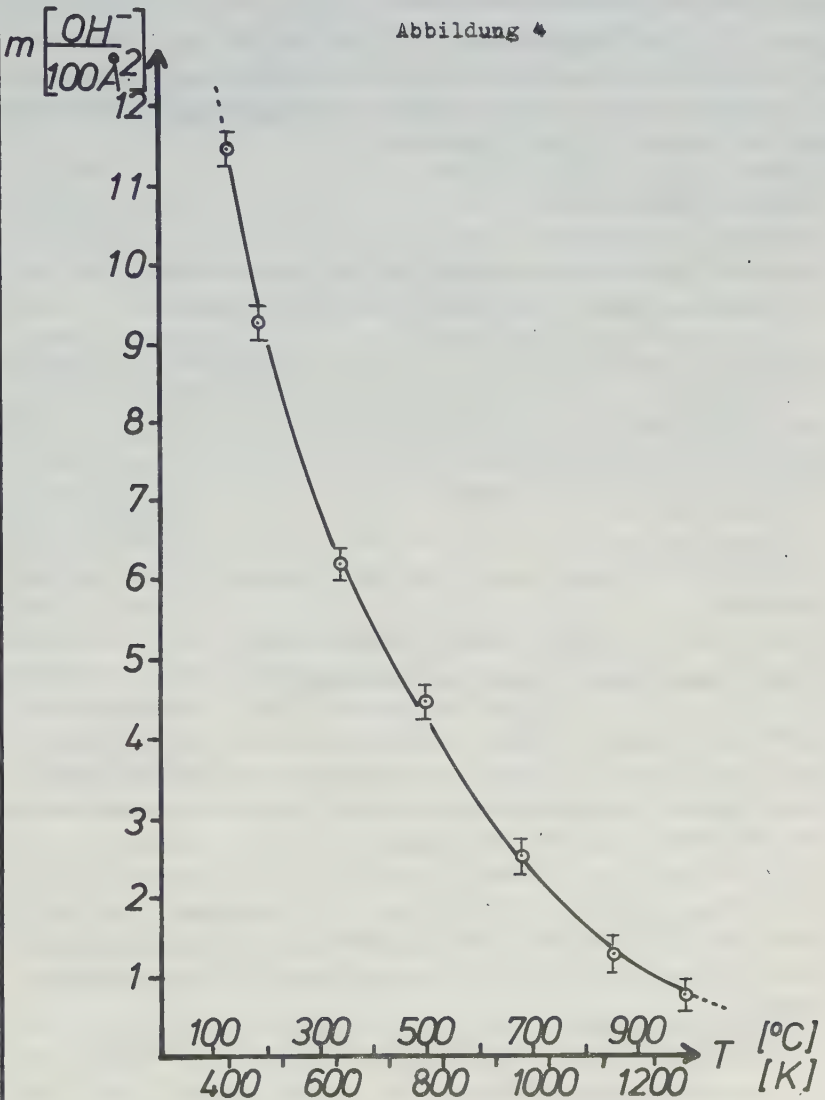
Hierbei wurde die Probe bei 773 K und 10^{-4} Torr dehydroxyliert und nach der Bestimmung der BET-Oberfläche bei 403 K rehydratisiert. Dann wurde in der Mikrowaage die Dehydroxylierung mit steigender Temperatur bis zu 1.250 K beobachtet.

2.3 Das Adsorptiv: Isobutanol und seine deuterierten Formen

Für die Adsorption an Aluminiumoxid eignen sich nur wenige Alkohole. Die Untersuchungen mit Methanol, Äthanol und einigen anderen aliphatischen Alkoholen ergaben chemische Reaktionen mit der Aluminiumoxidoberfläche. Es bildeten sich Oberflächenalkoxide und neue Hydroxylgruppen, die zu äußerst komplexen IR-Spektren im OH-Valenzschwingungsbereich führten.

Adsorptive geringerer Reaktivität sind erfahrungsgemäß primäre und sekundäre Alkohole, die keinen β -Wasserstoff enthalten und primäre Alkohole mit möglichst stark verzweigter Alkylkette (29).

Abbildung 4

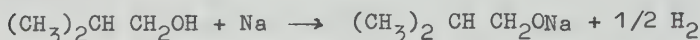


OH-Dichte des $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Funktion der
Dehydroxylierungstemperatur

Am geeignetsten erschien Isobutanol $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (Fluka AG). Besonders bei den Kernresonanz- und bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen war zur eindeutigen Zuordnung der beobachteten Phänomene auch der Einsatz der drei folgenden Deuterierungsformen des Isobutylalkohols erforderlich.

a) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OD}$

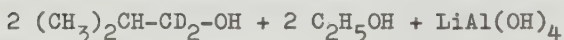
Reaktion:



Na wurde in p-Xylol auf 375 K erhitzt. Durch Rühren ergab sich eine Emulsion, in die langsam Isobutanol eingetropft wurde. Durch Hydrolyse mit D_2O entstand der deuterierte Alkohol, der durch Destillation in einer vorher deuterierten Spaltrohrkolonne mit 60 bis 70 theoretischen Böden isoliert wurde.

b) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CD}_2-\text{OH}$

Reaktion:



Zu 100 mmol LiAlD_4 (Merck, D-Gehalt 98%) in 0,7 l Äther wurden bei 273 K 150 mmol Isobuttersäureäthylester langsam unter Rühren zugetropft und noch drei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde mit der 2 - 3fachen theoretischen Menge Wasser unter Rühren hydrolysiert, bis ein weißes, leicht filtrierbares Pulver entstand, das abfiltriert wurde. Trocknung über geglühtem MgSO_4 , anschließend Destillation über einer Spaltrohrkolonne (75 theoretische Böden).

Siedepunkt: 377 - 378 K; Ausbeute: 75% d. Th. isoliert.

gesteigertem Rühren entsteht aus den ursprünglich harten Brocken ein feines, weißes Pulver des Salzes III; dieses wurde durch portionsweise (0,5 g-Portionen) Zugabe von 150 mMol (6,3 g) LiAlD_4 (Merck) unter Rühren reduziert. Nach der ersten Zugabe setzte die Reaktion erst nach ca. 15 Minuten ein, erkennbar an der Selbsterwärmung. Nach beendeter Zugabe wurde noch 45 Minuten unter Rückfluß gekocht, vorsichtig mit 25 ml H_2O hydrolysiert und noch zwei Stunden gerührt. Die basischen Salze wurden abfiltriert, zweimal mit Äther nachgewaschen; die vereinigten Ätherlösungen wurden über Nacht mit MgSO_4 getrocknet und über einer Spaltrohrkolonne destilliert.

Siedepunkt: 377 - 377,5 K (740 Torr)

Ausbeute: 60% d. Th. isoliert.

Die Reinheit der verwendeten Alkohole wird in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3:

Alkohol	Abkürzung	Deuterium- gehalt (NMR)	Reinheit (GC)
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{R}(\text{H}_9)-\text{OH}$		99,5%
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OD}$	$\text{R}(\text{H}_9)-\text{OD}$	96,0%	94,0% (Rest D_2O)
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CD}_2-\text{OH}$	$\text{R}(\text{D}_2)-\text{OH}$	97,8%	99,1%
$(\text{CD}_3)_2\text{CD}-\text{CD}_2-\text{OH}$	$\text{R}(\text{D}_9)-\text{OH}$	99,3%	99,2%

Die GC-Analyse wurde mit Chromosorb 102 in einer Säule von vier Meter Länge durchgeführt. Es wurde ein Temperaturprogramm von 453 - 523 K mit 4K/min. und als Trägergas eine Heliumströmung von ca. 30 ml/min. gewählt.

3. EXPERIMENTELLE METHODEN

Die Untersuchungen des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$ erforderten die Anwendung einer größeren Anzahl physikalischer und chemischer Meßmethoden. Manche Geräte standen betriebsbereit zur Verfügung. Sofern sie in die Literatur Eingang gefunden haben, wird darauf verwiesen, und es erfolgt nur eine dementsprechend kurze Beschreibung der Apparatur.

3.1 Gravimetrische Adsorptionsmessung

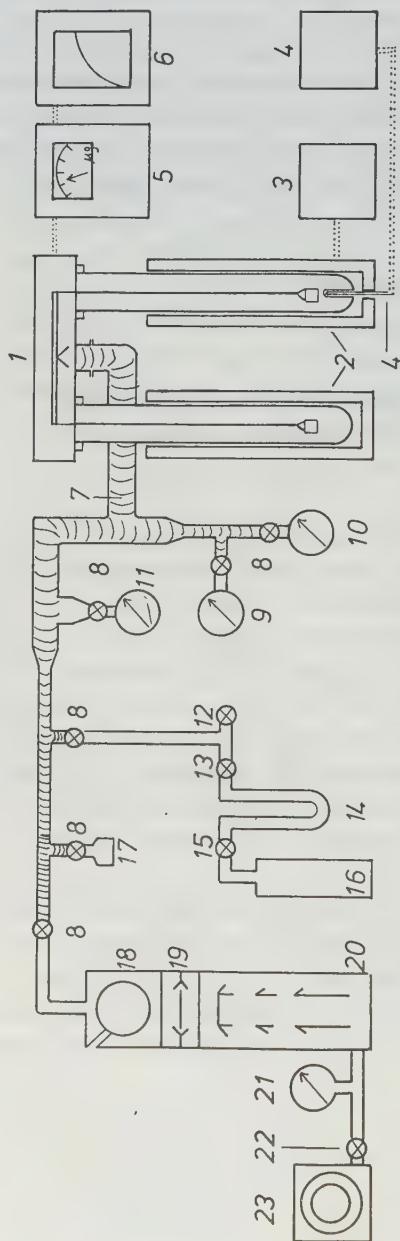
3.1.1 Geräteaufbau

Die gravimetrischen Messungen wurden mit der Mikrowaage "Elektrono Vakuum", Typ 4102 von Sartorius durchgeführt. Das dazugehörige Waagesystem (Abb. 5) wurde entsprechend den Anforderungen konstruiert:

Die Waage {1} befindet sich in einem Rezipienten, der sich auf Hochvakuum evakuieren läßt. Probe und Vergleichsgewicht hängen an langen, dünnen Quarzfäden in Waagestutzen, über die sich Ofen und Dewargefäße {2} schieben lassen. Mit Hilfe eines Temperaturreglers {3} lassen sich konstante Temperaturen von 300 - 1.250 K einstellen. Die wahre Probertemperatur wird mit einem NiCr-Ni-Thermoelement {4} in einer Einführung direkt unterhalb der Probe gemessen. Temperaturen unterhalb 300 K werden erreicht, indem der Waagestutzen in ein 60 cm tiefes, mit einer Kältemischung oder flüssigem Stickstoff gefülltes Dewargefäß getaucht wird.

Die Waage ist eine elektromagnetische Mikrowaage nach Gast. Es wird eine Höchstlast von 2,5 g brutto pro Schälchen angegeben, die jedoch auf rund 700 mg vermindert wird, da die Schälchen in diesem speziellen Fall an dünnen Quarzfäden hängen, die einen Durchmesser von nur 0,12 mm haben und bei höherer Belastung brechen.

Abbildung 5



Sorptionsmeßsystem

1. Sorptionswaage
2. Dewar bzw. Ofen
3. Temperaturregler
4. mV-Meter u. Thermoelement
5. Gewichtsanzeige
6. Schreiber
7. Heizwicklung für Zuleitung
8. Absperrventil
9. Aneroidmanometer (0-20 Torr)
10. Aneroidmanometer (0-800 Torr)
11. Hochvakuumzelle
12. Einlaßventil
13. Nadelventil
14. Kühlfalle mit Molekularsieb
15. Druckminderer
16. Meßgasdruckbehälter
17. Vorratsgefäß
18. Kugelhühlfalle
19. Peltierbaffle
20. Öldiffusionspumpe
21. Piranimetzelle (bis 10^{-3} Torr)
22. automatisches Absperrventil
23. Drehschieberpumpe

Bei diesem Instrument {11} , das eine Empfindlichkeit von $1\mu\text{g}$ (mit Schreiberanschluß bis $0,1\mu\text{g}$) pro Skalenteil hat, wird die Auslenkung des Waagebalkens mit einem Differentialtransformator gemessen. Dieser Detektor steuert einen Gleichstrom, der durch die am Waagebalken befindliche Spule fließt und den Waagebalken gegen das Feld eines feststehenden Permanentmagneten wieder nahezu in die Nullage zurückdreht. Der Gleichstrom dient als Maß für das Gewicht, das sowohl am Anzeigeinstrument {5} als auch am Schreiber {6} abzulesen ist. Der Zweifach-Potentiometerschreiber Servogor 2S von Metrawatt registriert auch die Temperatur, die direkt an der Probe gemessen wird.

Zur Evakuierung dient der Pumpstand PST 60 der Firma Balzers. Er besteht aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe {23} , luftgekühlter Öldiffusionspumpe {20} mit eingebauter Dampfsperre ("Baffle") {19} und zusätzlicher Kugelkühlfalle {18} . Zur Druckmessung dienen im Bereich von $50 - 10^{-3}$ Torr die Piranimeßzelle TPR 010 {21} und für den Bereich von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-8}$ Torr die Hochvakuumzelle IKR 010, beide von Balzers.

Bei der Adsorption finden zwei gasunabhängige Aneroid-Absolutdruckmesser, Modell 61-050 von Wallace & Tiernan, Verwendung. Sie haben Meßbereiche von 0 bis 20 Torr {9} und von 0 bis 800 Torr {10} .

Soll die BET-Oberfläche gemessen werden, so wird der als Adsorptiv dienende Stickstoff einer Hochdruckflasche mit Druckminderer {16} entnommen.

Der Stickstoff kann in einer Kühlfalle {14} , die mit einem $4\text{ \AA}$ Molekularsieb (Merck) gefüllt ist, getrocknet werden. Für Adsorptive, die bei Normaldruck in der flüssigen Phase vorliegen, dient ein Gefäß {17} mit Absperrventil {8} .

Um lange Sorptionszeiten zu vermeiden und vor allem auch um Verunreinigungen an den Zuführungen und an den Metallteilen der Waage zu vermeiden, werden diese Teile der Apparatur beheizt {7} .

3.1.2 Versuchsbeschreibung

Die Adsorptionsisothermen wurden bei den in Tabelle 4 zusammengefaßten Bedingungen aufgenommen:

Tabelle 4: Adsorptionsbedingungen

Dehydroxylierungstemperaturen

des Al_2O_3 in K	403	473	523	773
----------------------------------	-----	-----	-----	-----

OH^- -Dichte in Ionen pro $100 \text{ \AA}^2$

11,4 $\pm 0,2$	9,0 $\pm 0,2$	7,8 $\pm 0,2$	4,4 $\pm 0,2$
-------------------	------------------	------------------	------------------

Adsorptionstemperaturen

des $\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$ in K	403,	373 und 343 ± 2
---	------	---------------------

Als die günstigste Siebfraktion erwies sich ein Aluminiumoxidpulver von 0,4 mm Durchmesser. Dies verhinderte, daß Teilchen schon bei kleinen Druck- oder Temperaturänderungen aus dem Waageschälchen in die Apparatur gelangten. Außerdem war die Teilchengröße klein genug, um lange Sorptionszeiten zu verhindern.

Zunächst wurde die Einwaage der Probe und deren Gewichtsverlust bei der Dehydratisierung bestimmt. Dazu wurde bei einem Druck von 10^{-4} Torr und einer Temperatur von 773 K so lange ausgeheizt, bis am Schreiber nach 1 1/2 bis 2 Stunden kein Gewichtsverlust mehr zu verzeichnen war. Bei dieser Temperatur wurde die Oberfläche 20 Minuten lang in Anwesenheit von trockenem Sauerstoff mit einem Druck von 700 Torr durch Oxidation von Kohlenwasserstoffen befreit.

Um eine Rehydratisierung durch das daraus entstandene Wasser zu vermeiden, wurde nach vollständiger Desorption des Sauerstoffes die Aktivierungstemperatur von 773 K noch einige Minuten beibehalten. Erst anschließend fand bei 403 K eine gezielte Rehydratisierung statt. Durch Einregelung der oben aufgeführten Temperaturen konnte anschließend durch erneute Evaku-

ierung der gewünschte Hydroxylierungsgrad erreicht werden.

Vor der Adsorption wurde der Isobutylalkohol in dem Vorratsgefäß (Abb. 5, Nr. 17) sorgfältig entgast. Er wurde in flüssiger Luft ausgefroren und das verbleibende Gas während des Schmelzvorganges abgepumpt.

Bei ein und derselben Temperatur wurden dann mehrere Adsorptions- und Desorptionszyklen durchlaufen, da bis zum dritten oder vierten Zyklus eine Gewichtszunahme zu bemerken war. Für die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts benötigte man 20 bis 40 Minuten, während die Zeit für die Desorption aller reversibel adsorbierten Moleküle $2\frac{1}{2}$, 15 oder auch bis zu 30 Stunden betrug. Auf diese unterschiedlichen Zeiten wird später noch eingegangen.

3.1.3 Störende Effekte und Meßfehler

Die elektrostatische Aufladung

bewirkte ab und zu eine Anziehung des Waageschälchens an den Quarzstützen. Sie wurde vermieden, indem vor jeder Wägung der Stützen mit stark verdünnter Salzsäure gereinigt wurde.

Radiometerkräfte

sind normalerweise unterhalb von 110 Torr (30) zu beobachten, wenn die Meß- und Raumtemperatur stark voneinander abweichen. Sie sind außerdem proportional der Dicke des Drahtes, der für die Aufhängung des Waageschälchens benutzt wird. Daher fand hier ein sehr dünner Quarzfaden Verwendung.

Bei der Alkoholadsorption wurden die Radiometerkräfte vernachlässigbar klein, da durch Erwärmung des Waagesystems auf 320 K und des Vergleichsstützens auf die entsprechende Meßtemperatur die Temperaturdifferenzen klein gehalten wurden.

Bei der Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode dagegen traten größere Temperaturunterschiede auf. Durch eine möglichst große Einwaage wurde jedoch der Fehler auf 1 % gesenkt.

Die Konvektion

war bei geringen Temperaturdifferenzen im Waagesystem und bei niedrigem Druck bis 120 Torr zu vernachlässigen.

Die Temperaturstrahlung

wurde bei Meßtemperaturen des flüssigen Stickstoffes vermindert, indem ein 60 cm tiefer Dewar verwendet wurde und die Probe sich dadurch 40 cm unterhalb des Stickstoffspiegels befand.

Beim Aufheizen dagegen befand sich die Probe in der temperaturhomogenen Zone des Ofens.

Der Auftriebsunterschied

zwischen der Probe und dem Vergleichsschälchen war gering, da die jeweiligen Verhältnisse von Volumen zu Temperatur sich nicht wesentlich unterschieden (44). Dies wurde durch vergleichbare Temperaturen der beiden Waagestützen und durch folgende Einwaage erreicht:

Vergleichsschälchen + Quarzgranulat	= 495 mg
Probeschälchen + Quarzgranulat	= 440 mg
Probeschälchen + Quarzgranulat + Al_2O_3	= 495 mg

Um den Fehler bei der Oberflächenbestimmung möglichst klein zu halten, wurde die fünffache Adsorbensmenge verwendet. Nach einer Auftriebskorrektur ergab sich noch ein Fehler von $\pm 2\%$ der gemessenen Oberfläche.

Ablese- und Meßfehler:

Bei der am häufigsten verwendeten Empfindlichkeit der Mikrowaage bedeuten 100 Skalenteile 500 μg . Das ergibt bei einer Ablesegenauigkeit von einem halben Skalenteil einen Fehler von $\pm 2,5 \mu\text{g}$, was bei einer Adsorbatmenge von 20 mg rund 1% ausmacht.

Die Probertemperatur wurde nur ein bis zwei Zentimeter vom Waageschälchen entfernt gemessen. Nach Erreichen des Tempera-

turgleichgewichtes kann daher ein Fehler von ± 2 K angenommen werden.

Die Abweichung der Aneroidmanometer für die Bereiche 0 bis 800 und 0 bis 20 Torr beträgt 0,066% bzw. 0,3% vom Skalenendwert.

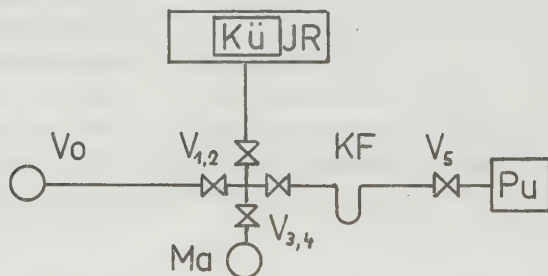
Dies bedeutet in letzterem Fall einen maximalen Fehler von $\pm 0,06$ Torr, was bei einem Partialdruck von 1,5 Torr eine Ungenauigkeit von $\pm 0,01$ Molekül/100 Å², das heißt $\pm 1\%$ der physisorbierten Moleküle ergibt. Dieser Fehler wächst im steilen Anstieg der Isothermen bis auf $\pm 6\%$. Nach Zeichnung der Adsorptionskurve durch die experimentellen Punkte kann jedoch eine durchschnittliche Abweichung von $\pm 2\%$ angegeben werden.

3.2 IR-Spektroskopie im Grundswingungsbereich von 800 bis 4.000 cm^{-1}

3.2.1 Geräteaufbau und Versuchsbeschreibung

Es wurde ein Spektrometer von Perkin-Elmer, Typ 225, verwendet. Die Auflösung im Bereich von 2.800 bis 4.000 cm^{-1} war besser als 3 cm^{-1} und im Bereich 800 bis 2.800 cm^{-1} besser als 2 cm^{-1} , wobei die Registriergeschwindigkeit $1\text{ cm}^{-1}/\text{sec}$ betrug. Als Strahlungsempfänger war ein Thermoelement eingebaut. Für die Transmissionsspektren diente eine Zelle, die im Arbeitskreis konstruiert wurde (31,32). In dieser Küvette können alle Behandlungen der Probe wie Aktivierung, Adsorption und Desorption in situ vorgenommen werden. Mit Hilfe einer Kühlkuvette (32) können auch Probentemperaturen bis zu 250 K erreicht werden. Den schematischen Geräteaufbau zeigt Abbildung 6.

Abbildung 6: IR-Meßsystem für den Grundswingungsbereich



Vo: Vorratsgefäß; Kü: Küvette mit Probenheizung; IR: IR-Gerät;
Ma: Manometer; KF: Kühlfalle; Pu: Öldiffusionspumpe;
 $V_1 \dots V_5$: Absperrventile

Soll die Transmission im gewünschten Frequenzbereich genügend groß sein, so müssen Streu- und Reflexionsverluste gering gehalten werden. Daher sollte die Menge des Adsorbens so klein wie möglich sein. Dies findet jedoch eine untere Begrenzung durch die Empfindlichkeit des Spektrometers, das für die Registrierung mindestens 10^{17} bis 10^{18} Moleküle im Strahl be-

nötigt. Um eine ausreichende Anzahl von Adsorbatmolekülen zu erreichen, bewährten sich Preßlinge von der Größe 30 x 15 mm. Schwierigkeiten ergaben sich nur dabei, aus dem η - Al_2O_3 dünne, selbsttragende Preßlinge anzufertigen, die genügend Transmission zeigten. Nach Fehlschlägen mit dem Oxid wurde, wie schon von Basila (33) und Hobert et al. (34) vorgeschlagen, das Hydroxyd verwendet. Mit einer Mischung von 10 Teilen getrocknetem und einem Teil feuchtem Hydroxyd gelangen schließlich Preßlinge der gewünschten Dicke und Stabilität mit einem Gewicht von 30 bis 40 mg/cm². Es wurde dabei ein Druck von 180 kp/cm² und eine Preßzeit von 10 Minuten benötigt. Um eine Verbiegung des Preßlings zu verhindern, wurde er in einem Platinrahmen an Luft bei 970 K gesintert, genauso wie es bei der Herstellung des η - Al_2O_3 der Fall war. Danach wurde der Rahmen mit Adsorbens in der Küvette an einer Goldkette befestigt. An dieser kann man die Probe aus dem Strahlengang nach oben entfernen, wo sie bei Temperaturen bis zu 1.070 K aktiviert wird.

Um Verunreinigungen im Gefäßsystem zu beseitigen, diente ein dickerer, hochausgeheizter Preßling, der alle störenden Moleküle chemisorbierte.

Die weitere Behandlung der Probe wurde dann ähnlich wie bei den gravimetrischen Messungen durchgeführt, wobei vergleichbare Volumina und Saugleistungen und gleicher Enddruck der beiden Pumpsysteme reproduzierbare Sorptionszeiten ermöglichten.

Die schrittweise Adsorption geschah meist bei 361 ± 10 K im IR-Strahl, um bei unveränderter Probenposition eine optimale Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Ein bisher noch nicht gelöstes Problem ist die genaue Temperaturmessung der Probe im IR-Strahl. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes wurde die spektroskopisch gewonnene Isotherme des Systems SiO_2 /tert. Butanol mit den gravimetrischen Isothermen bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen verglichen (5). Die beste Korrelation ergab sich bei 361 K. Wegen der geringen Anzahl der gravimetrischen Isothermen kann die Temperatur nur mit einer Genauigkeit von ± 10 K angegeben werden. Diese Temperatur kann sich jedoch unter be-

stimmten Voraussetzungen mit dem Druck ändern. Vergleicht man nämlich IR-Banden unterhalb von 1.500 cm^{-1} bei einem Druck von 10^{-4} Torr und 10^{-1} Torr, wobei sich letzterer durch Zuführung von getrocknetem, gasförmigen Helium ergibt, so wird die Absorption bei Druckanstieg erheblich verstärkt. Bei einer weiteren Erhöhung des Druckes bleibt die Absorption nahezu konstant. Ganz allgemein ist bei einem Druck von 10^{-4} Torr die Wärmeleitung zu vernachlässigen (35), so daß nur Wärmestrahlung erfolgt. Erhöht man jedoch den Druck und erniedrigt damit die freie Weglänge der Moleküle in der Gasphase auf einen Wert, der vergleichbar mit den Gefäßdimensionen ist, so setzt eine druckabhängige Wärmeleitfähigkeit ein. Verringert sich die freie Weglänge auf Werte, die deutlich kleiner als der Küvettendurchmesser sind, so wird die Wärmeleitfähigkeit druckunabhängig.

Dieser erhöhte Wärmeabtransport von der Probe hat eine geringere Emission und damit eine scheinbare Zunahme der Absorption zur Folge.

Aufgrund der Größe des Alkoholmoleküls sollte man erwarten, daß die mittlere freie Weglänge mit wachsendem Partialdruck noch rascher abnimmt als beim Heliummolekül. Daher müßte schon von den kleinsten Belegungsgraden an die Wärmeableitung druckunabhängig und damit die Absorption konstant sein. Nur bei dem ersten Adsorptionsschritt dürfte also eine störende Temperaturänderung eintreten.

3.2.2 Meßfehler

Fand die Adsorption im Küvettenofen statt, so wurde der Belegungsgrad ähnlich genau wie bei den gravimetrischen Messungen eingestellt.

Die Ofentemperatur konnte auf $\pm 2\text{ K}$ konstant gehalten werden, während deren Messung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\text{ K}$ erfolgte.

Eine Adsorption im IR-Strahl dagegen wies die weiter oben beschriebenen Temperaturfehler auf.

Eine weitere Ungenauigkeit kann durch den temperatur- und belegungsabhängigen Extinktionskoeffizienten ε (36) entstehen. Sein Verhalten im Falle von adsorbierten Molekülen ist jedoch noch nicht genügend untersucht worden, weswegen eine Fehlerabschätzung nicht möglich ist. Die Messungen wurden immer bei gleicher Globalleistung aufgenommen, was zu vergleichbaren Temperaturen an der Probe führte, vorausgesetzt, die restlichen Versuchsparameter wie z. B. Preßlingdicke und Raumtemperatur blieben in etwa konstant. Somit kann der Extinktionskoeffizient nur einen von der Belegung abhängigen, jedoch vernachlässigbaren Fehler aufweisen.

3.3 IR-Spektroskopie im Oberschwingungsbereich von 4.000 bis 12.500 cm^{-1}

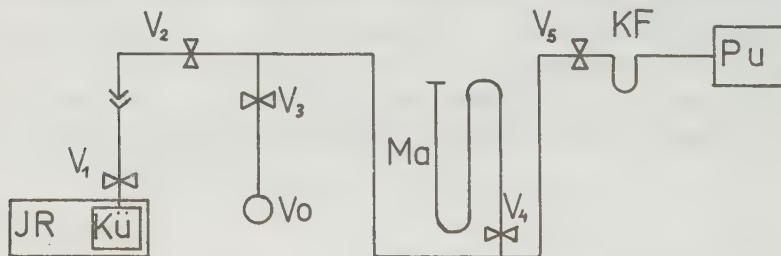
3.3.1 Geräteaufbau und Versuchsbeschreibung

Diese Messungen wurden mit einem Reflektometer von Beckmann des Typs DK-2A durchgeführt (37). Es war für die hierfür in Frage kommenden Frequenzen mit einer Wolframlampe als Lichtquelle und mit einer PbS-Zelle als Detektor ausgerüstet.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte nach dem Prinzip der diffusen Reflexion. Die Auflösung betrug im Wellenzahlenbereich von 4.000 bis 12.500 cm^{-1} zwischen 15 und 125 cm^{-1} , wobei der Schreiber eine Geschwindigkeit von 7 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$ hatte.

Der Geräteaufbau, der in situ eine Adsorption und Desorption bei erhöhten Temperaturen bis zu 375 K und bei einem Vakuum bis zu 10^{-2} Torr erlaubte, ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt.

Abbildung 7: IR-Meßsystem für den Oberschwingungsbereich



IR: IR-Gerät; Kü: IR-Küvette; Vo: Vorratsgefäß; Ma: Ölmanometer;
KF: Kühlfalle; Pu: Pumpe; $V_1 \dots V_5$: Absperrventile

Um die genaue Lage der Banden zu bestimmen, mußte das Gerät mit Hilfe der Frequenzen des flüssigen Chloroforms geeicht werden (5). Da die Frequenzanzeige abhängig von der Temperatur war, wurde die Eichung bei einer Gerätetemperatur von $297 \pm 0,5$ K

durchgeführt. Dies entspricht in etwa einer Aufwärmzeit der Apparatur von einer Stunde. Bei den Messungen mußte dann auf Temperaturkonstanz geachtet werden.

Die IR-Küvette der Firma Hellma für die Untersuchung der adsorbierten Phase ist aus dem hitzebeständigen Material Suprasil angefertigt. Sie hat einen Außendurchmesser von 30 mm und eine Dicke von 12,5 mm.

Ein NiCr-Ni-Thermoelement mißt in der Küvette die wahre Proben-temperatur.

Die Zelle von Beckmann für flüssige Substanzen hat einen Durchmesser von 38 mm und faßt ein Volumen von 9,5 ml. Die Dimensionen der IR-Küvetten für diffuse Reflexion gewährleisten ein optimales Reflexionsvermögen, wobei einerseits die Dicke nach Kortüm (38) ausreichend ist, um Transmissionsverluste zu vermeiden und andererseits durch eine genügend große reflektierende Oberfläche keine wesentlichen Streueffekte am Küvettenrand die Messungen beeinträchtigen können.

Versuchsbeschreibung:

Der makroskopische Teilchendurchmesser des Adsorbens betrug 0,2 bis 0,315 mm. Diese Siebfraktion erwies sich als günstig für ein gutes Reflexionsvermögen und auch für eine problemlose Dehydroxylierung. Letztere wurde erschwert durch Verwendung von zu kleinen Teilchen, wobei Druckerniedrigungen oder Temperaturerhöhungen bewirkten, daß das Aluminiumoxidpulver in die Vakuumapparatur gelangte. Quarzwolle oberhalb der Probe konnte dies nur bei größeren Partikeln wirkungsvoll verhindern.

Das Aluminiumoxid wurde in der IR-Zelle an einem separaten Pumpstand so dehydroxyliert, wie es bei den gravimetrischen Messungen der Fall war. Anschließend wurde die Küvette an das System der IR-Apparatur angeschlossen, das von Stählin (5) schon beschrieben wurde. Eine einstufige Drehschieberpumpe von Leybold mit einer Kühlfalle erreichte ein Vakuum von 10^{-2} Torr. Die Ablesung des jeweiligen Gleichgewichtsdruckes geschah mit einem geeichten Paraffinölmanometer.

Um eine bessere Auflösung der Banden zu erhalten, wurden die Spektren mit einer zweifachen Spreizung der Wellenlänge und einer möglichst gedehnten Ordinate (Meßbereich "75 - 125") aufgenommen.

3.3.2 Meßfehler

Die Druckmessung mit dem Paraffinölmanometer war auf $\pm 0,1$ Torr genau, während die Probentemperatur einen Fehler von $\pm 0,5$ K hatte. Der Belegungsgrad ist daher mit annähernd denselben Fehlern behaftet wie bei den gravimetrischen Messungen.

Die Genauigkeit der Bandenlagen nimmt mit steigender Wellenzahl von $\pm 0,3$ bis auf $\pm 1,0\%$ ab. Sie wird außerdem beeinträchtigt durch die erschwerte Reproduzierbarkeit der Wellenlängen, welche durch die schon erwähnte Temperaturempfindlichkeit des Geräts bedingt ist.

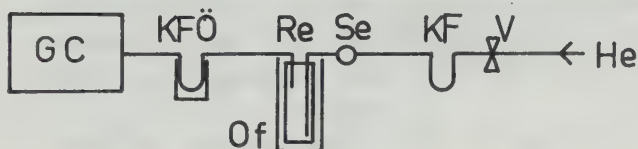
3.4 Mikrokatalytische Experimente

Geräteaufbau und Versuchsbeschreibung:

Das Aluminiumoxid sollte nach einer Alkoholadsorption eine erhöhte katalytische Aktivität bezüglich der Isomerisierung von Cyclopropan zeigen. Zur Messung des Umsatzes diente ein Gaschromatograph Varian Aerograph (series 1.700) mit einem Flammenionisationsdetektor.

Der Geräteaufbau wird schematisch in Abb. 8 dargestellt.

Abb. 8: Gaschromatograph mit Reaktor und Gasweg



GC: Gaschromatograph; KFÖ: Kühlfalle/Ölbad; Of: Ofen;
Re: Reaktor; Se: Septum; KF: Kühlfalle; V: Ventil;
He: Heliumströmung

Zur Trennung der Reaktionsprodukte wurde Gas-Chrom R von Serva (Heidelberg) verwendet, auf das eine bei 343 K gesättigte AgNO_3 -Lösung in Tetraäthylenglycol aufgetragen wurde. Die Säulentemperatur betrug 298 K, der Säulendurchmesser 2,5 mm und die Säulenlänge 5,5 m.

Als günstigste Strömungsgeschwindigkeit erwiesen sich im mit Aluminiumoxid gefüllten Reaktor 63 ml/sec und (nach dem Gas-splitter) in der Trennsäule 22 ml/sec. Vor jeder Messung wurde ein Vorreitsgefäß mit gasförmigem Cyclopropan gefüllt. Bei jeweils gleichem Überdruck konnte dann mit Hilfe einer Gasspritze eine reproduzierbare Menge des Gases entnommen werden.

Um eine bessere Trennung der Reaktionsprodukte zu erhalten, wurden diese nach der Einspritzung von $100\mu\text{l}$ Cyclopropan 25 Minuten bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff ausgefroren und anschließend in einem Ölbad von 370 - 390 K freigesetzt.

Die Probe hatte eine Einwaage von 40 mg $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, die Siebfraction betrug 0,2 bis 0,315 mm. Durch Zugabe von 500 mg Quarzgranulat wurde das Oxid im Reaktor über ein größeres Volumen verteilt.

Bei 773 K erfolgte unter He-Strömung eine Dehydroxylierung und mit Sauerstoff eine Oxidation der Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche.

Anschließend konnte die katalytische Aktivität anhand des Umsatzes der Isomerisierung von Cyclopropan zu Propylen untersucht werden. Dazu mußte die Menge der Reaktionsprodukte vor einer Alkoholadsorption und nach einer Belegung von $\Theta = 0,4$ gemessen werden.

Die Adsorptions- wie auch die Reaktionstemperatur betrugen 403 K.

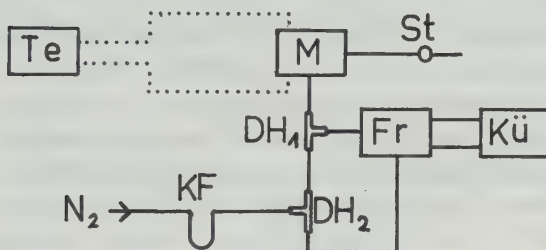
Der Umsatz wurde mit Hilfe eines Integrators (W+W-recorder 1.100) aus dem Flächenverhältnis der beiden Signale berechnet. Aufgrund der geringen Trennung der beiden Isomeren überschnitten sich deren Flächen, was bei der Angabe des Umsatzes einen Fehler von 5 bis 10% ausmachte.

3.5 Messung der Gleichstromleitfähigkeit

3.5.1 Geräteaufbau und Versuchsbeschreibung

Zur Messung der hohen Widerstände wurde eine Apparatur benützt, die im wesentlichen aus drei Baugruppen besteht: dem Teraohmmeter, der Meßzelle und dem Frittenverdampfer mit Kühlsystem (Abb. 9).

Abb. 9: Geräteaufbau für die Messung der Gleichstromleitfähigkeit



N_2 : N_2 -Strömung; KF: Kühlfalle; $DH_{1,2}$: Dreiwegehahn;
Te: Teraohmmeter; M: Widerstandsmeßzelle; St: Strömungs-
messer; Fr: Frittenverdampfer; Kü: Kühlvorrichtung

Das verwendete Teraohmmeter H 24 der Firma Knick hat 7 Meßbereiche von $1,5 \cdot 10^6$ bis $2 \cdot 10^{15} \Omega$.

Die Widerstandsmeßzelle wurde von Clement (40) entworfen. In ihr kann die Probe in situ bis 770 K aktiviert werden. Die Zelle besteht aus einem zylindrischen Kolben aus Jenaer Glas, in dessen Mitte die Probe zwischen zwei Platinkontakten gehalten wird. Eine Glaszuführung für das Thermoelement erlaubt eine Temperaturmessung nahe der Probe.

Die Meßleitung zwischen Zelle und Teraohmmeter ist abgeschirmt, und der Messingzylinder des Ofens ist geerdet.

Die Messungen erfolgten in strömendem, nachgereinigtem Stickstoff. Eine gezielte Adsorption wurde durch die Einstellung des jeweils entsprechenden Sättigungsdampfdruckes im Frittenverdampfer erreicht. Die dazu nötige Temperatur regelte ein Flüssigkeitsthermostat.

Das zu untersuchende Material mußte in Tablettenform gepreßt werden. Hierbei verhinderte ein leichtes Anfeuchten des Oxids und der Matrize ein Zerschneiden des Preßlings. Als günstig erwies sich ein Preßdruck von 65 kp/cm^2 und eine Preßzeit von 5 Minuten.

Die so erhaltenen Tabletten hatten eine Dicke von zwei bis vier und einen Durchmesser von acht Millimetern. Um den zu erwartenden hohen Übergangswiderstand möglichst gering und vor allem reproduzierbar zu machen, wurden die Stirnseiten der Tablette mit einer Platinschicht versehen. Dazu mußten die betreffenden Oberflächen mehrere Male dünn mit einer Mischung aus einem Teil Polierplatin und fünf Teilen Verdünnungsöl (von Degussa) bestrichen werden. Die organischen Reste des Verdünnungsöls wurden anschließend bei 970 K oxidiert. Die entstandene Kontaktschicht hatte einen Querwiderstand von 1 bis 5Ω .

3.5.2 Meßfehler

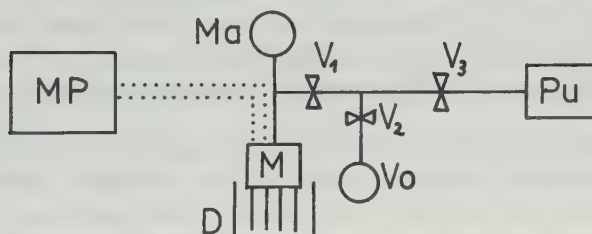
Der Fehler bei der Bestimmung der Widerstände wird für kleine Werte mit $\pm 3\%$ und an der oberen Grenze des Meßbereiches mit mindestens $\pm 10\%$ angegeben. Hinzu kommt die übliche Ungenauigkeit des Bedeckungsgrades. Dieser mußte über die Dampfdruckkurve und die Adsorptionsisothermen des jeweiligen Adsorptivs bestimmt werden. Die dazu nötige Temperaturmessung hatte mindestens einen Fehler von $\pm 0,5 \text{ K}$, was bei H_2O -Adsorption eine Abweichung von $\pm 0,2 \text{ Torr}$ ergab. Dieser Fehler ist also mehr als dreimal so groß wie bei den gravimetrischen Messungen.

3.6 Dielektrische Verlustmessung

3.6.1 Apparatur und Meßmethode

Auch diese Meßanordnung, die von Stählin (5) entworfen wurde, besteht aus drei Baugruppen (Abb. 10): dem Meßplatz für dielektrische Verluste, der Meßzelle mit Heizung und Kühlung und der Beladeeinheit mit Pumpstand.

Abbildung 10: Apparat für die Messung der dielektrischen Verluste



MP: Meßplatz; Ma: Manometer; M: Meßzelle; D: Dewar; Vo: Vorratsgefäß; Pu: Pumpstand; $V_1 \dots V_3$: Absperrventile

Die dielektrischen Verluste wurden mit einer Verlustfaktor-meßbrücke Type VKB, einem RC Generator Type SPM und einem abstimmbaren Anzeigeverstärker Type UBM der Firma Rohde und Schwarz gemessen.

Folgender Meßbereich stand zur Verfügung:

Frequenz f :	50 Hz - 300 kHz
Kapazität C :	10 pF - 1 μ F
Verlustfaktor $\tan \delta$:	10^{-4} - 10^{-1}

Die zylinderförmige Meßzelle (5) ist aus dem hitzebeständigen Edelstahl Remanit angefertigt, der ein Ausheizen der Probe bis über 970 K erlaubt. Dieser Zylinder bildet die Außenelektrode.

Deren Boden wird von einem 0,5 mm dicken Aluminiumoxidpreßling bedeckt, der in situ fünf Minuten lang bei einem Druck von 100 kp/cm^2 eingepreßt wurde. Auf diesen Preßling stellte man die ebenfalls zylinderförmige Innenelektrode, die mit einer Lehre zentriert werden mußte. Der restliche, noch freie Raum zwischen den Zylinderwänden wurde dann mit Aluminiumoxid aufgefüllt, das eine Körnung von 0,2 bis 0,315 mm hatte. Die Gesamtfüllmenge bei allen Messungen betrug 1.302 mg. Die Leerkapazität C_0 der Zelle war 19 pF.

Eine ausreichende Anzahl an kleinen Bohrungen im Innenzylinder erlaubte später eine gleichmäßige Dehydroxylierung bzw. Adsorption.

Zum Aufheizen der Probe diente eine Heizwicklung mit einer Leistung von 1.000 Watt. Die Meßtemperatur von 348 K mußte jedoch mit einem Föhn erreicht werden, da der Wechselstrom für den Betrieb obiger Heizung die Messungen beträchtlich störte.

An den Meßzylinder können sechs Kühlstäbe angeschraubt werden, die durch entsprechend tiefes Eintauchen in flüssigen Stickstoff Temperaturen bis zu 189 K am Ort der Probe bewirken. Die Temperatur wurde mit einem NiCr-Ni-Thermoelement in einer Einführung im Meßzylinder nahe der Probe gemessen. Ein geerdeter Faradaykäfig um den gesamten Aufbau verhinderte Störungen während der Messungen, die durch Wechselspannungen anderer Geräte hätten verursacht werden können. Die Beladeeinheit und das Pumpsystem waren hier ähnlich aufgebaut wie bei den gravimetrischen Messungen. So konnte die Probe bis zu einem Druck von 10^{-4} Torr und bei einer Temperatur von 773 K wie üblich vorbehandelt werden. Die Adsorptionstemperatur betrug 348 K und der Partialdruck wurde mit dem sonst auch verwendeten Aneroidmanometer gemessen. Somit konnte die Änderung des Verlustwinkels $\tan \delta$ und der Kapazität C mit den Parametern der Frequenz, der Belegung und der Temperatur bestimmt werden.

3.6.2 Meßfehler

Der Gleichgewichtsdruck konnte mit derselben Meßgenauigkeit angegeben werden, wie bei den gravimetrischen Untersuchungen (Kap. 3.1.3).

Die Abweichung der Meßtemperatur hatte bei 348 K einen Wert von ± 1 K und bei 189 K einen Wert von ± 2 K.

Die Fehler bei der Bestimmung der Kapazität und des Verlustwinkels betrugen knapp $\pm 2\%$ bzw. bis zu $\pm 5\%$.

Die Änderung der Kapazität während der Adsorption war so gering, daß die jeweilige Zunahme der berechneten Dielektrizitätskonstante innerhalb der Fehlergrenzen lag.

3.7 Kernmagnetische Resonanzmessungen

Die NMR-Messungen konnten in Orléans bei Prof. Fripiat am CRSOCI/CNRS durchgeführt werden. Die Proben wurden in München hergestellt.

3.7.1 Probenherstellung

Die Größe des Probenraumes, der durch die Hochfrequenzspule vorgegeben wird, hat einen Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 20 mm. Um eine möglichst große Anzahl von Atomen in Resonanz bringen zu können, mußten dünnwandige Bruker-NMR-Röhrchen aus Duranglas verwendet werden.

Das Adsorbens mit einer Siebfraktion von $\leq 0,2$ mm wurde in möglichst dichter Packung bis zu 20 mm aufgefüllt. Es hatte eine Nettoeinwaage von durchschnittlich 1.282 mg.

Gereinigte Quarzwolle oberhalb der Probe verhinderte eine Lockerung des Adsorbens bei der Dehydroxylierung. Um ein späteres Zuschmelzen der Proben zu erleichtern, mußten die Probenröhrchen vor der Dehydroxylierung im oberen Drittel verjüngt werden, so daß eine Taille von ungefähr 3 mm Durchmesser entstand.

Das offene Ende des Röhrchens konnte über eine Quetschverbindung an das Pump- und Beladesystem angeschlossen werden.

Die Proben wurden genauso vorbehandelt wie bei den gravimetrischen Messungen. Die Dehydroxylierungstemperatur betrug hier durchwegs 773 K und die Adsorptionstemperatur 403 K. Da die Isotherme der Erstadsorption bei niedrigen Partialdrücken einen flacheren Verlauf als die darauf folgenden Isothermen hat, wurde zunächst bei 10 Torr adsorbiert. Durch anschließende, genügend lange Desorption wurde der gewünschte, reproduzierbare Bedeckungsgrad eingestellt. Um einen bestimmten Partialdruck einzuregeln, mußten immer wieder diejenigen Moleküle abgepumpt werden, die durch Desorption im Laufe der Zeit den Druck erhöhten. Das Adsorptions- und Desorptionsgleichgewicht war nach ein bis eineinhalb Stunden erreicht.

Vor einer Adsorption des Alkohols $R(H_2)-OD$ wurde zunächst das Beladesystem mit Dimethyldichlorsilan vorbehandelt und anschließend mit Methanol gespült, um eine hydrophobe Glasoberfläche zu schaffen. Nach Dehydroxylierung der Probe mußten schließlich das Beladesystem und die Oxidoberfläche deuteriert werden. Dann erst konnte die übliche Vorbehandlung begonnen werden.

Vor dem Abschmelzen wurde das NMR-Röhrchen in flüssige Luft getaucht, um alle Moleküle in der Gasphase am Oxid zu adsorbieren. Bei der hohen Abschmelztemperatur war sonst eine thermische Zerstörung der Alkoholmoleküle in der Gasphase zu befürchten. Die Änderung des Volumens durch das Abschmelzen war klein genug, um eine meßbare Änderung des Belegungsgrades (nach erneuter Erwärmung auf 403 K) zu vermeiden.

Zur Aufbewahrung bis zur eigentlichen Messung wurden die so hergestellten Proben bei 277 K gekühlt, um langsam ablaufende chemische Reaktionen zu verhindern.

3.7.2 Geräteaufbau und Prinzip der Puls kernresonanzmessung

3.7.2.1 Geräteaufbau

Für die NMR-Messungen wurde das Impulsspektrometer SXP 4-100/15"FT der Firma Bruker, Karlsruhe, verwendet. Das gesamte Meßsystem läßt sich in vier Apparategruppen einteilen:

1. Das Impulsspektrometer SXP 4-100/15"FT mit Programmgenerator, HF-Steuersender, Empfänger und Datenregistrierung
2. Die Fourier-Transformationseinheit B-NC 12 mit Teletype
3. Das Magnetsystem HR BE 38 mit Stromstabilisator und externem NMR-Stabilisator B-SN 15
4. Temperaturregler B-ST 100/700 mit Strömungsmeßgerät B-FC 15

Der Programmgenerator (siehe Abb. 11)

besitzt vier unabhängige, austauschbare Impulseinheiten. Sämtliche Impulsabstände sind von einem hochstabilen Quarzoszillator abgeleitet, der intern oder extern angesteuert werden kann.

Eine Programmeinheit dient zur automatischen Einstellung aller bekannten Impulsprogramme.

Der HF-Steuersender

erzeugt die HF-Impulse der entsprechenden Ausgangsfrequenz. Die Wahl der richtigen Ausgangsfrequenz erfolgt durch die Dekadenschalter. Der Modulator ist breitbandig ausgelegt, so daß innerhalb des Frequenzbereiches von 2 - 100 MHz jede beliebige Frequenz eingestellt werden kann. Die Breitbandigkeit garantiert die erforderliche Phasenstabilität. Der Leistungsverstärker bringt die vom HF-Steuersender kommenden HF-Impulse auf die benötigte hohe Ausgangsleistung.

Der Empfangsverstärker

dient zur rauscharmen Verstärkung der vom Probenkopf kommenden Kernsignale. Die Gesamtverstärkung ist auf den Vorverstärker- und den Hauptverstärker-Kanal aufgeteilt. Der Vorverstärker ist in einem separaten Gehäuse am Probenarm befestigt, während der Hauptverstärker im Spektrometergehäuse untergebracht ist. Der breitbandig aufgebaute Hauptverstärker ist für Dioden- und phasenempfindliche Gleichrichtung eingerichtet. Es können Bandbreite und Spannungsbegrenzung stufenweise verändert werden.

Die Datenregistrierung

erfolgt mit einem Oszillographen, der es erlaubt, Signale in speichernder Betriebsart wiederzugeben. Außerdem dient ein Digitalschreiber zur Aufzeichnung der Kernsignale über einer Zeit- oder Frequenzachse. Eine besonders große Schreibfläche (30 x 60 cm) ermöglicht es, die mit dem Spektrometer erzielte Genauigkeit bei Signalregistrierung zu erhalten. Durch den digitalen Zeitvorschub kann die Zeitachse des Schreibers sowohl über den Computer als auch über den Programmgenerator zur automatischen Spektrenregistrierung gesteuert werden.

Die Fourier-Transformationseinheit

führt Rechenoperationen mit den Resonanzsignalen aus, die mit dem NMR-Spektrometer gemessen wurden.

Sind die Signale schwach, so werden sie aufsummiert und erst anschließend fouriertransformiert.

Die digitale Speicherung kann über zwei Konverter erfolgen. Der im B-NC 12 eingebaute Konverter SD-82 benötigt eine Speicherzeit von mindestens $10\text{ }\mu\text{s}$ und hat eine maximale spektrale Breite von 50 kHz. Der separate Konverter BC-104 dagegen erlaubt eine Datenspeicherung innerhalb von $0,1\text{ }\mu\text{s}$ mit einer spektralen Breite bis zu 5 MHz.

Die Programme können mit Hilfe von Magnetbändern oder Lochstreifen eingegeben werden, die einzelnen Rechenoperationen werden mit einer Teletype abgerufen.

Das Magnetsystem

besitzt einen Hochauflösungsmagneten mit einem Frequenzbereich von 4 - 100 MHz. Die Polschuhe sind so ausgelegt, daß sie bei 21,1 kG (90 MHz) die höchste Homogenität aufweisen. Die Feinjustierung der Magnetfeld-Homogenität erfolgt durch ein Shim-Plattenpaar im Luftspalt des Magneten. Zur Einstellung der Shimströme müssen die acht Hauptgradienten (x, y, z, r^2 , x^2 , $-y^2$, xy, yz und r^4) aufeinander abgestimmt werden. Der Flußstabilisator dient zur Ausregelung schneller Schwankungen des Magnetfeldes und liefert eine Kurzzeitstabilität von $10^{-10}/\text{sec}$.

Zur Vermeidung von langsamen Feldänderungen kann ein Kernresonanz-Stabilisator verwendet werden, der als externer NMR-Lock auf Impulskernresonanzbasis (hier 90 MHz) wirkt. Der Probenkopf mit HF-Spule bildet zusammen mit der Tragschiene, dem hochspannungsfesten Kondensator und der Heizung den eigentlichen Probenarm. Das Empfangs- und Sendespulensystem ist in Einspulenordnung aufgebaut und im gesamten Frequenzbereich von 2 - 100 MHz austauschbar.

Der Temperaturregler und seine Funktionsweise wird in Kapitel 3.7.3 beschrieben.

3.7.2.2 Prinzip der Puls kernresonanzmessung

Befindet sich die Probe in einem statischen Magnetfeld H_0 , so präzediert der Vektor der makroskopischen Magnetisierung um eine Achse parallel zur Feldrichtung, wobei die Larmorfrequenz ω_0 durch Gleichung 1 gegeben ist:

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad [1]$$

γ ist hier das gyromagnetische Verhältnis.

Die HF-Spule (siehe Abb. 11) ist senkrecht zu dieser Richtung eingebaut. Sollen also zum Beispiel die Relaxationszeiten gemessen werden, so muß, um eine Induktion in der Spule zu erzeugen, die Präzessionsachse des Magnetisierungsvektors in die Richtung der Spulenachse gekippt werden. Dazu ist ein starkes, zusätzliches Feld H_1 senkrecht zu H_0 notwendig, das innerhalb der Zeit t_p den Magnetisierungsvektor um den Winkel θ dreht (41):

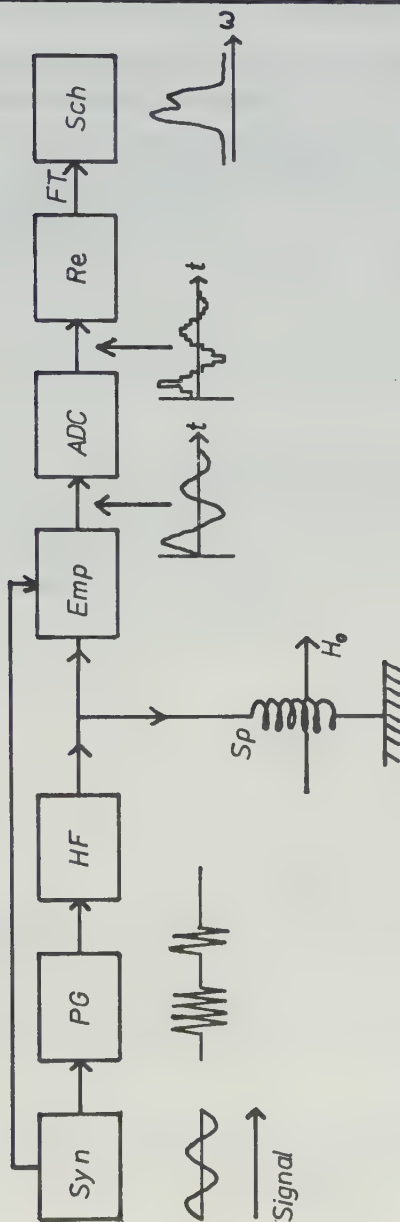
$$\theta = \gamma \cdot H_1 \cdot t_p \quad [2]$$

Zur Messung der transversalen Relaxationszeit T_2 kann ein 90° -Impuls angewendet werden. Aus der zeitlichen Abnahme der Intensität des Resonanzsignals läßt sich bei homogenem Feld T_2 bestimmen.

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 kann, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, mit einer Folge eines 180° - und eines 90° -Impulses gemessen werden.

Diese exponentiell abfallenden Induktionssignale (Free Induction Decay : FID) werden nach der Verstärkung im Empfänger (siehe Abb. 11) digitalisiert, fouriertransformiert und mit Hilfe des Schreibers aufgezeichnet.

Abbildung 11
Schematischer NMR-Geräteaufbau



Syn: Synthesizer
PG: Puls generator
HF: HF-Steuersender
Sp: HF-Spule
H₀: Richtung des stat. Magnetfeldes

Emp: Empfänger
ADC: Analog/Digital-Converter
Re: Rechner
FT: Fouriertransformation
Sch: Schreiber

3.7.3 Versuchsbeschreibung

Die Auflösung und Charakterisierung des Protonensignals erfolgte bei einem Feld von 21,14 kG im Temperaturbereich von 230 bis 400 K. Das flüssige Adsorptiv und die verschiedenen deuterierten Formen des Isobutylalkohols in adsorbierter Phase wurden untersucht. Zur eindeutigen Zuordnung der Banden wurden die NMR-Messungen verwendet, die (siehe Kapitel 2.3) zur Bestimmung des Deuterierungsgrades der Alkohole dienen.

Die spektrale Linienbreite wurde nach Auffinden der Frequenzlage des Signals auf 10 oder 25 kHz begrenzt. Die Triggerzeit betrug 0,5 bis 5 sec. Der FID erfolgte nach einem 90° -Impuls von 4 μ sec.

Für eine genügende Auflösung, d.h. ein ausreichend gutes Signal/Rausch-Verhältnis, war eine 200fache Aufsummierung des Signals erforderlich, was einer Meßzeit von 100 bis 1.000 Sekunden entspricht. Eine anschließende Fouriertransformation (FT) ergab die Frequenzdarstellung des Resonanzsignals. Schwierigkeiten bereitete die Einstellung des 90° -Impulses. Da die Absorption der Probe zu schwach war, mußte hierzu die Protonenresonanz von destilliertem Wasser verwendet werden.

Die Variation der Proben temperatur war immer die gleiche: Abkühlen von Zimmertemperatur bis auf 230 K; anschließend Erwärmung bis 400 K und erneutes Abkühlen (meist nur bis Zimmertemperatur).

Die Protonenrelaxationszeiten

des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{D}_9)\text{-OH}$ wurden bei den Resonanzfrequenzen von 90, 46 und 22 MHz und bei den Bedeckungsgraden $\theta = 0,3, 0,7$ und 1,0 gemessen. Bei diesen Frequenzen wurden auch die Relaxationszeiten des reinen Adsorbens festgestellt.

Die Messung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 verlief folgendermaßen:

Die Magnetisierung mit dem Gleichgewichtswert M_0 erhält durch einen 180° -Impuls den Wert $-M_0$. Anschließend ergibt sich eine

zeitabhängige Magnetisierung

$$M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-t/T_1}), \quad [3]$$

die aus der Differentialgleichung

$$dM_z/dt = (M_0 - M_z)/T_1 \quad [4]$$

zu berechnen ist. Die Magnetisierung $M_z(t)$ läßt sich durch die Amplitude A des Signals messen, das sich nach einem 90° -Impuls ergibt, welcher eine Zeit τ nach dem 180° -Impuls angelegt wird. Um diese Impulsfolge zu wiederholen, muß eine Zeit t_{Trig} (Triggerzeit) abgewartet werden, die mindestens das Fünffache der longitudinalen Relaxationszeit T_1 betragen soll.

Durch eine solche Addition mit richtiger Triggerzeit kann das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert werden. Eine anschließende FT ergibt eine Signalintensität, die von der Zeit τ zwischen dem 180° - und dem 90° -Impuls abhängt.

Die logarithmische Auftragung dieser Amplituden ergibt eine Gerade, falls nur eine longitudinale Relaxationszeit vorhanden ist. Dazu ist jedoch die Kenntnis von M_0 notwendig, das sich aus der Intensität einer Impulsfolge mit sehr großen τ ($\tau \leq t_{\text{Trig}}$) ergibt.

Die Stellen der τ -Skala, an der der Amplitudenwert $A(\tau = 0)$ auf den e -ten Teil abgefallen ist, ergibt die longitudinale Relaxationszeit T_1 .

Wegen kinetischer Effekte (s. Kap. 4.7) wurde die Relaxationszeit jeweils zunächst für niedrigere Temperaturen bis 140 K und anschließend erst für höhere Temperaturen bis 400 K gemessen.

Je nach Temperatur und Feldstärke betrug der 90° -Impuls 2 bis $5 \mu\text{s}$, die Triggerzeit 0,5 bis 30 sec und die spektrale Linienbreite 100 kHz. Eine 25-malige Aufsummierung (Meßzeit 12,5 bis 750 sec) erbrachte ein genügend gutes Signal/Rausch-Verhältnis, wodurch derjenige τ -Bereich klein gehalten werden konnte, in dem wegen $A \rightarrow 0$ das Rauschen in der selben Größenordnung wie das Signal liegt.

Die transversale Relaxationszeit T_2 wurde anhand des FID nach einem 90° -Impuls ermittelt. Die aufaddierten Intensitätswerte des nicht fouriertransformierten Signals wurden in logarithmi-

schem Maßstab gegen die Zeit aufgetragen. Aus dem Abfall der Geraden auf $1/e$ des Ursprungswertes läßt sich die transversale Relaxationszeit T_2 bestimmen.

Die Zeitskala für den FID wurde stark gedehnt, was einer Bandbreite von 1 MHz nach einer FT entspräche.

Die transversale Relaxationszeit T_2 wurde auch durch Messung der Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$ nach der Gleichung 5 bestimmt:

$$\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad [5]$$

Das Meßverfahren ist das gleiche, nur wurde zusätzlich eine FT durchgeführt. Diese Messung ist jedoch nur genau, wenn das Resonanzsignal einer Lorentzkurve gleicht (42), was in diesem Fall nur annäherungsweise erfüllt ist.

Das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{OD}$ wurde analog untersucht. Hier wurde die longitudinale Relaxationszeit nur bei einem Feld von 21,14 kG und mit einer Belegung von $\Theta = 1,0$ bestimmt.

Die ^{27}Al -Resonanz

wurde bei einem Feld von 21,14 kG gemessen, wobei eine Probe ohne Adsorbat Verwendung fand. Die Dauer eines 90° -Impulses betrug $4 \mu\text{sec}$, die spektrale Breite 500 kHz, die Temperatur 300 K und die Anzahl der Aufsummierungen 1.000.

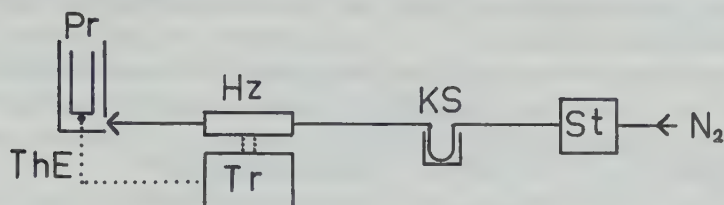
Da der Probenkopf aus Aluminium hergestellt ist, mußte jedes Mal vor der FT das Signal des leeren Probenkopfes vom Gesamtsignal abgezogen werden.

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 wurde so gemessen, wie es weiter oben schon beschrieben wurde. Die transversale Relaxationszeit T_2 dagegen mußte durch die Halbwertsbreite des fouriertransformierten Signals abgeschätzt werden.

Die Temperaturmessung

erfolgte mit dem Temperaturregler B-ST 100 und dem Strömungsmesser B-FC 15 von Bruker (Abb. 12)

Abbildung 12: System der Temperaturregelung für die NMR-Probe



ThE: Thermoelement; Pr: NMR-Probe; Hz: Heizung; Tr: Temperaturregler B-ST 100; KS: Kühlschlange mit Dewar; St: Strömungsmesser B-FC 15; N₂: Stickstoffströmung

Ein Thermoelement direkt unterhalb der Probe mit einer Vergleichsstelle, die auf einer konstanten Temperatur von 323 K gehalten wird, regelt über das B-ST 100 den Strom in der Heizwicklung und damit die Temperatur des N₂-Stromes.

Soll die Probe über 300 K erwärmt werden, so wird mit Hilfe des Druckminderers die für den gewünschten Temperaturbereich benötigte Strömungsgeschwindigkeit eingestellt. Diese wird im Strömungsmesser B-FC 15 durch eine im Stickstoffstrom schwebende Kugel angezeigt.

Wird die Strömung auf irgendeine Weise unterbrochen, so blockiert die Kugel in der Ruhelage eine Lichtschranke, woraufhin die Heizung im NMR-Probenarm abgeschaltet wird.

Der im Probenarm erwärmte Stickstoff wird über das Thermoelement auf die Probe gelenkt und verläßt an dieser entlangströmend das Leitungssystem.

Die gewünschte Temperatur kann am B-ST 100 eingestellt werden. Temperaturänderungen sollten jedoch nur Grad um Grad vorgenommen werden. Andernfalls erfolgt ein starkes Überheizen, was ein Einregeln der gewählten Temperatur sehr verzögert.

Bei Abkühlung der Probe unter 320 K wird der Stickstoff vor Eintritt in den NMR-Probenarm durch eine Kühlschlange geleitet, die

in flüssigen Stickstoff getaucht wird. Eine anschließende Erwärmung in der Heizwicklung läßt den Stickstoffstrom den eingestellten Wert erreichen.

Bei tiefen Temperaturen muß eine sehr große Strömungsgeschwindigkeit (bis 350 ml/sec) eingestellt werden, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu vermindern. Auf diese Weise können Temperaturen von 150 K bis 520 K erzielt werden.

Zur Eichung der Probertemperatur wurde am Ort der Probe ein zweites Thermoelement angebracht. Außerdem konnte dadurch für das andere Thermoelement die günstigste Position gefunden werden.

3.7.4 Meßfehler

Bei der Probenherstellung waren die Belegungen $\theta = 0,3$ und $\theta = 1,0$ gut reproduzierbare Werte. Sie entsprachen einem Partialdruck von 10^{-3} bzw. 3,5 Torr. Die adsorbierte Menge hatte hierbei einen Fehler von $\pm 2\%$.

$\theta = 0,7$ dagegen bedeutet einen Partialdruck von 0,1 Torr. Dieser Wert markiert einen Punkt mitten im steilen Anstieg der Adsorptionsisotherme. Der Bedeckungsgrad konnte daher nur mit einer Genauigkeit von $\pm 6\%$ angegeben werden.

Die Feldheterogenität betrug 0,05 G und die Impulsdauer konnte auf $\pm 5\%$ genau eingeregelt werden.

Die Eichung mit dem zweiten Thermoelement erlaubte eine Temperaturbestimmung auf ± 2 K.

Die Temperaturregelung verursachte eine Schwankung von ± 1 K, so daß sich ein Fehler von insgesamt ± 3 K ergab.

Der Wert der Relaxationszeiten wurde jeweils durch eine Ausgleichsgerade bestimmt, die durch fünf bis acht experimentell bestimmte und logarithmisch aufgetragene Punkte gelegt wurde. Dabei ergab sich ein Fehler von $\pm 5\%$.

In der Darstellung der Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur können die Abweichungen einzelner Werte von der durchgelegten Kurve bis zu 10% betragen. Dies liegt in der Größenordnung der oben abgeschätzten Fehler.

Die Bestimmung der transversalen Relaxationszeit aus der Halbwertsbreite der Resonanzkurve hat je nach Signal/Rausch-Verhältnis nur eine Genauigkeit von ± 5 bis $\pm 20\%$.

4. MESSERGEBNISSE UND INTERPRETATION

4.1 Gravimetrische Messungen

4.1.1 Gestalt der Isothermen

Die Gestalt der Isothermen hängt wesentlich von der Anzahl der Adsorptions-/Desorptionszyklen ab, die mit der jeweiligen Probe schon durchlaufen wurden.

Erfolgt eine Erstadsorption, so zeigt die Isotherme einen deutlich geringeren Anstieg der adsorbierten Moleküle mit wachsendem Partialdruck als bei den folgenden, bei gleicher Temperatur gemessenen Adsorptionsisothermen.

Werden nach der ersten Desorption weitere Adsorptionen vorgenommen, so steigt die Adsorbatmenge bis zum dritten oder vierten Zyklus an.

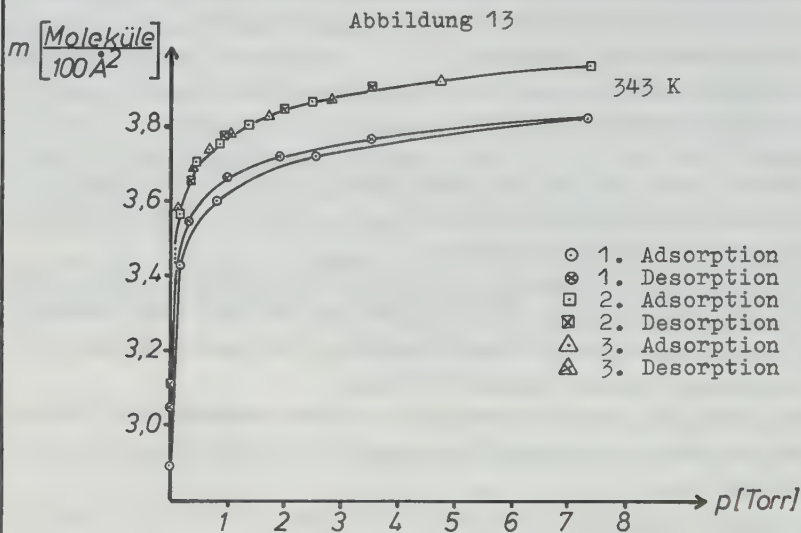
Nach einer sehr langen Desorption (15 bzw. 30 Stunden) ergibt die direkt folgende Adsorption einen besonders großen und die weiteren Adsorptionen einen sehr geringen Anstieg der Menge adsorbierter Moleküle (siehe Abb. 13).

Der Kurvenverlauf nach drei vorangegangenen Zyklen wird in Abbildung 14 für drei verschiedene Adsorptionstemperaturen gezeigt. Betrachtet man diese Isothermengestalt bei einem Partialdruck von 0 bis 1 Torr, so sind bei einem Druck von 1 Torr schon 80 bis 90% der Gesamtmenge adsorbiert.

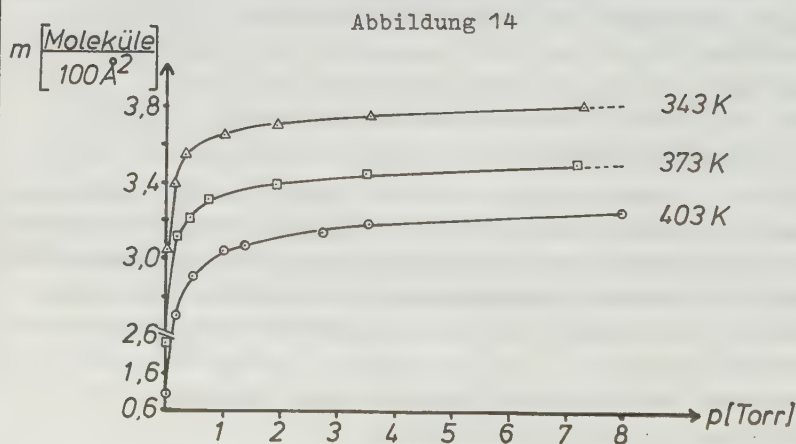
Dieser auffällig steile Anstieg der Isothermen deutet auf eine starke Physisorption oder Chemisorption (7, 44) hin.

Bei einem Partialdruck über 1,5 Torr nimmt die Isotherme einen nahezu horizontalen Verlauf an. Dieser Wert der adsorbierten Menge entspricht der Monoschichtbelegung, die nach Emmett (43) mittels der Dichte ρ des flüssigen Isobutylalkohols berechnet wurde. Ein Molekül $R(H_9)OH$ hat hiernach einen Platzbedarf von $31,3 \text{ \AA}^2$.

Wegen dieses Verlaufs der Isothermen wird vermutet, daß keine wesentliche Clusterbildung vorliegt.



$\text{Al}_2\text{O}_3(773 \text{ K})/\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$: Adsorptions- und Desorptionsisothermen bei einer Temperatur von 343 K



$\text{Al}_2\text{O}_3(773 \text{ K})/\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$: Adsorptionsisothermen bei drei verschiedenen Adsorptionstemperaturen

Das Auftreten von reversibel und "irreversibel" adsorbierten Molekülen läßt auf eine Überlagerung von zwei Isothermen schließen: eine (nach der Zuordnung von BDDT) reversible vom Typ I und eine, die durch Chemisorption bedingt ist (44).

4.1.2 Irreversibel adsorbierte Moleküle

Auch nach bis zu 30 Stunden langer Desorption bei 10^{-4} Torr und der jeweiligen Adsorptionstemperatur bleibt ein irreversibler Rest (Abb. 13, 14) an der Oberfläche gebunden. Wird die Adsorptionstemperatur von 403 über 373 auf 343 K erniedrigt, so wächst die Anzahl der stark gebundenen Moleküle an. Diese Zunahme ist besonders deutlich bei der ersten Temperaturerniedrigung auf 373 K. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Energieverteilung der Adsorptionszentren. Somit können zusätzliche Moleküle des Adsorbats oder auch der Gasphase nach Erniedrigung ihrer thermischen Energie noch an schwächere Zentren irreversibel gebunden werden. Gilt daher die Existenz von einer irreversibel adsorbierten Spezies als gesichert, so kann aufgrund der gravimetrischen Messungen zumindest vermutet werden, daß eine zweite Art von stark gebundenen Molekülen existiert. Dies ist ersichtlich aus den Adsorptions-/Desorptionszyklen, bei denen auch eine Zunahme der Menge irreversibel adsorbierter Moleküle beobachtet wird. Da dieser Effekt nach langem Einwirken des Alkohols auf die Oberfläche besonders ausgeprägt ist, sollte es sich hier um eine langsam ablaufende Chemisorption handeln.

Bezeichnet man die Gesamtmenge des irreversiblen Anteils mit m_{irr} und des reversiblen mit m_{rev} und andererseits den Zuwachs innerhalb eines Zyklus dementsprechend mit Δm_{irr} und Δm_{rev} , so ergibt sich für ihre Verhältnisse folgendes: bei sinkender Adsorptionstemperatur steigt m_{irr}/m_{rev} , während $\Delta m_{irr}/\Delta m_{rev}$ abnimmt.

Außerdem ist der gesamte Anstieg der Adsorbatmenge ($\Delta m_{rev} + \Delta m_{irr}$) am größten bei kleinem Hydroxylierungsgrad und bei niedriger

Adsorptionstemperatur. In letzterem Falle wird jedoch eine geringe Abnahme des Wertes Δm_{irr} verzeichnet. Es wird daher vermutet, daß bei tiefen Adsorptionstemperaturen die für die Chemisorption nötigen Molekülumordnungen und -reorientierungen erschwert sind.

Eine Erklärung für die Vergrößerung des reversiblen Anteils Δm_{rev} mit sinkender Temperatur könnte sein, daß infolge der Chemisorption neue, reversibel adsorbierende Zentren geschaffen werden.

4.1.3 Reversibel adsorbierte Moleküle

Der gesamte reversible Anteil m_{rev} nimmt dagegen mit sinkender Adsorptionstemperatur ab (siehe Abb. 14), weil sich die Anzahl der stark gebundenen auf Kosten der reversibel gebundenen Moleküle vergrößert.

Auch diese Spezies verursacht einen steilen Anstieg der Adsorptionsisotherme, was auf relativ starke Bindungen schließen läßt.

4.1.4 Abhängigkeit vom Hydroxylierungsgrad

Bei steigender Dehydroxylierungstemperatur wird die Anzahl der irreversibel gebundenen Moleküle größer (Abb. 15).

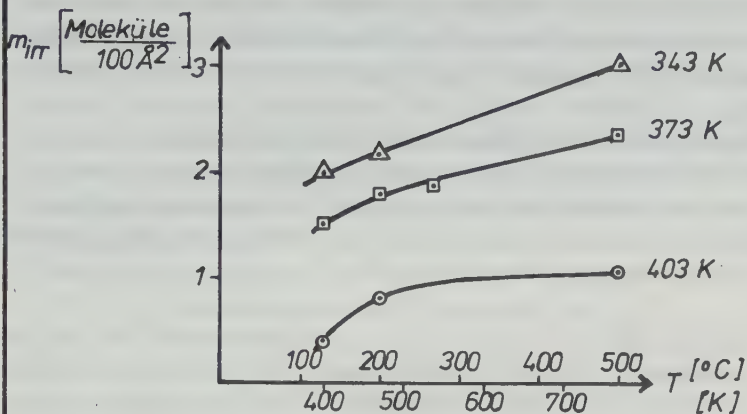
Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, ändert sich im Gegensatz dazu der reversible Anteil mit sinkendem Hydroxylierungsgrad, wenn überhaupt, nur sehr geringfügig.

4.1.5 Zusammenfassung

Adsorptionsmodelle sollen zwar erst im abschließenden Kapitel gegeben werden, trotzdem kann man an dieser Stelle schon folgendes sagen: es gibt zwei verschiedene Arten von irreversibler und mindestens eine Art von reversibler Adsorption.

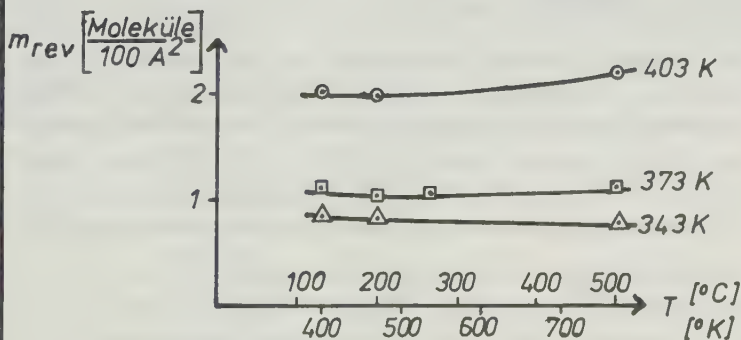
Die irreversibel adsorbierte Menge nimmt mit wachsender Hydroxylierung ab, was den Schluß nahelegt, daß Anionfehlstellen (Lewiszentren) eine wichtige Rolle bei diesem Sorptionsprozeß spielen. Es wird daher angenommen, daß die Moleküle koordinativ an Lewiszentren gebunden werden.

Abbildung 15



$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$: Zahl irreversibel adsorbierter Moleküle aufgetragen gegen die Ausheiztemperatur bei drei verschiedenen Adsorptionstemperaturen

Abbildung 16



$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$: Zahl reversibel adsorbierter Moleküle aufgetragen gegen die Ausheiztemperatur bei drei verschiedenen Adsorptionstemperaturen

Dies entspräche der ersten irreversibel gebundenen Spezies, während die Chemisorption vermutlich durch Reaktion dieser Spezies mit Nachbarmolekülgruppen der Oberfläche in Gang gesetzt wird (siehe Kapitel 5.2). Einen Aufschluß über die Art der Chemisorption sollten die IR-spektroskopischen Messungen liefern.

Ein Teil der reversibel adsorbierten Moleküle dürfte über H-Brücken an die Oberfläche gebunden werden. Aufgrund der relativ starken Bindung ist noch eine zweite Spezies denkbar. Es könnte sich dabei um koordinativ gebundene Moleküle handeln, die bei der jeweiligen Temperatur nur reversibel adsorbiert sind.

Als Übersicht sind in Tabelle 5 die Adsorbatmengen für die einzelnen Versuchsbedingungen zusammengestellt. Die Versuchsparemeter sind dabei die Dehydroxylierungs- und die Adsorptionstemperatur, wobei für physisorbierte Moleküle nur die Werte für eine Dehydroxylierungstemperatur von 773 K angegeben ist, da deren Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur nur gering ist.

Tabelle 5: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der gravimetrischen Messungen

	Dehydroxylierungstemp.	OH-Dichte OH ⁻ /100 Å ²	Adsorptions- temperatur	Moleküle 100 Å ²
Chemisorption	403 K	11,4	403 K	0,4
			373 K	1,7
			343 K	2,0
	473 K	9,0	403 K	0,8
			373 K	1,8
			343 K	2,2
	773 K	4,4	403 K	1,1
			373 K	2,4
			343 K	3,1
Physisorption	773 K	4,4	403 K	2,1
			373 K	1,0
			343 K	0,7

4.2 IR-Spektroskopie im Grundswingungsbereich

Die gravimetrischen Messungen lieferten eine quantitative Bestimmung der reversibel und irreversibel adsorbierten Spezies. Das Auftreten einer sehr langsam ablaufenden Reaktion läßt auf insgesamt zwei Arten irreversibel gebundener Moleküle schließen. Zur Bestätigung dieser Tatsachen und zur Strukturaufklärung der adsorbierten Phase sollen die folgenden Untersuchungen der Molekülschwingungen einen wichtigen Beitrag liefern.

4.2.1 Al_2O_3 -Oberfläche nach Vorbehandlung

Es war zu erwarten, daß durch gezielte Blockierung der starken Zentren das Adsorptionsverhalten beeinflußt wird. Daher wurden für das γ - Al_2O_3 drei verschiedene Vorbehandlungen ausgewählt.

Alle Proben wurden bei 773 K ausgeheizt. Die zweite Probe wurde zusätzlich bei 403 K re- und wieder dehydroxyliert, während die dritte mit Picolin vergiftet wurde.

Das Untergrundspektrum der bei 773 K ausgeheizten Probe (Abb. 17 und 21) zeigt die bekannten Banden bei 3.775, 3.725 und 3.680 cm^{-1} (18), die den freien, isolierten Oberflächen-Hydroxylgruppen zugesprochen werden. Ihre relative Intensität ist zwar von Probe zu Probe verschieden, jedoch bei 3.725 cm^{-1} ist immer die ausgeprägteste Bande zu finden. Die Halbwertsbreiten wurden mit zunehmender Wellenzahl kleiner. Bei einigen Spektren ist zwischen 3.580 und 3.600 cm^{-1} eine Absorption angedeutet, die nach Borello et al. (23) bei einer Ausheiztemperatur von über 773 K ganz verschwinden soll. Es könnte sich hierbei um über H-Brücken verbundene, benachbarte OH-Gruppen handeln (24).

Im Wellenzahlbereich um 1.360 cm^{-1} wird, typisch für dieses γ - Al_2O_3 , eine breite, aber schwache Absorption gefunden.

Die bei 403 K dehydroxylierte Probe (Abb. 18, Kurve 1) zeigt eine ausgeprägte, breite Bande bei 3.550 cm^{-1} .

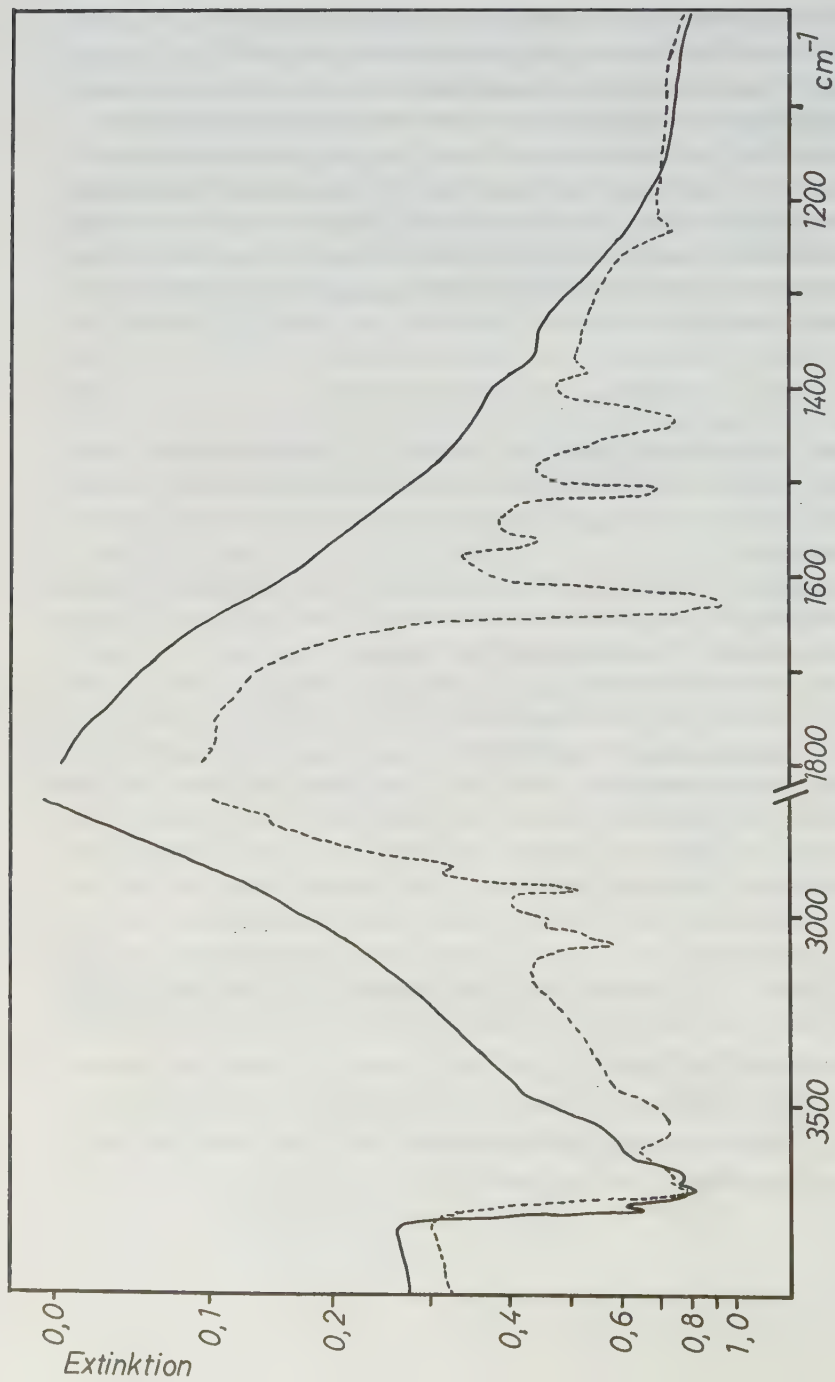


Abbildung 17: $\text{Al}_2\text{O}_3(773)/\text{Picolin}$: — Al_2O_3 -Untergrund, ---- Picolinbelegung (Desorption bei 403K)

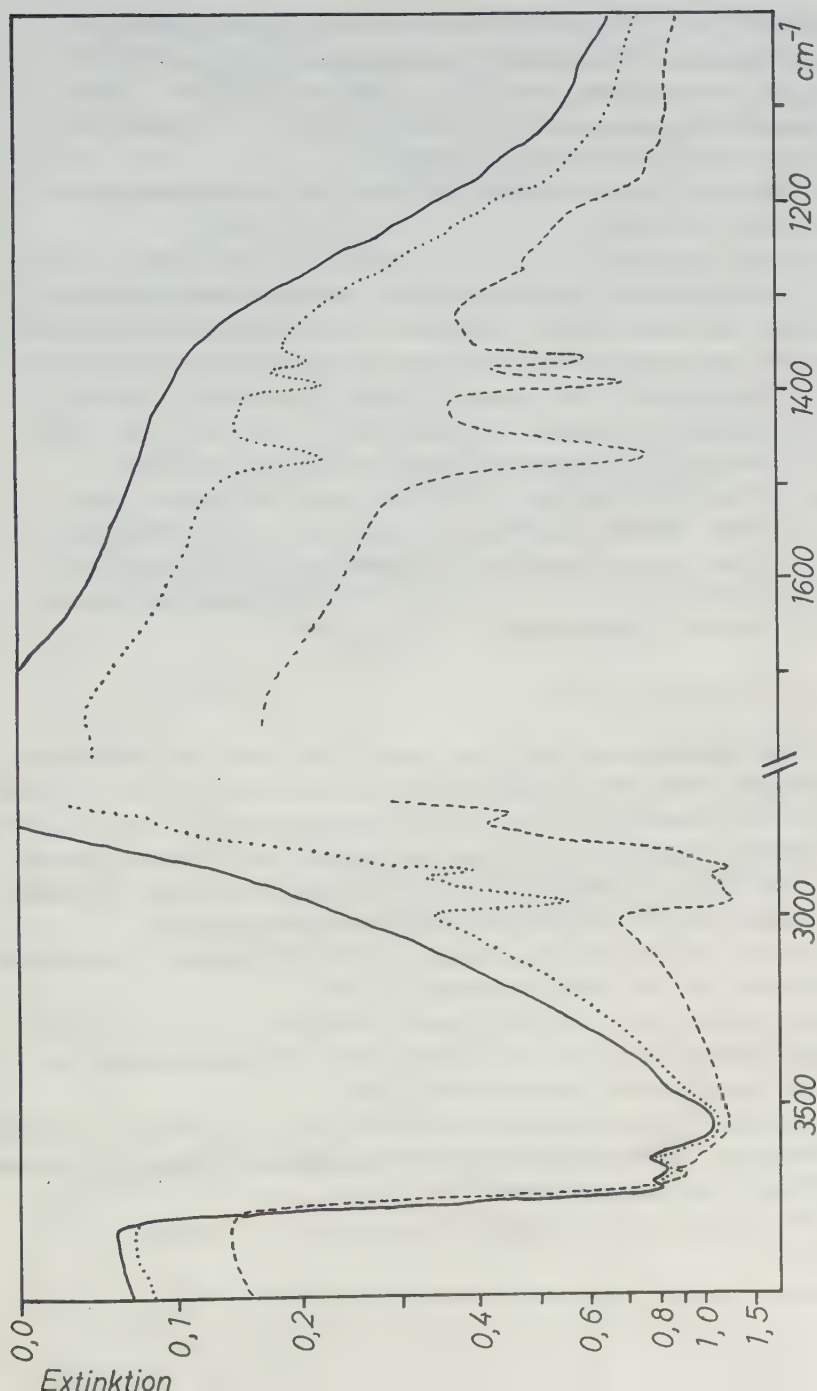


Abbildung 18: $\text{Al}_2\text{O}_3(403)/\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$; 1. — Untergrund (Dehydroxylierung bei 403K)
 2. Adsorption von $\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$ $p \ll 0.1$ Torr; 3. - - - - - $p < 0.1$ Torr $\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$

Die Banden der freien Oberflächenhydroxylgruppen werden bei dieser niedrigen Dehydroxylierungstemperatur wie folgt beeinflusst: die hochfrequente Schwingung bei 3.775 cm^{-1} ist vollständig verschwunden, die bei 3.725 cm^{-1} ist stark und die bei 3.680 cm^{-1} gar nicht gestört.

Eine genauere Diskussion findet anhand der Alkoholadsorption in Kapitel 5.2 statt.

Im gesamten Bereich von 3.500 bis 1.000 cm^{-1} wird durch die bei 403 K adsorbierten H_2O -Moleküle eine erhöhte Absorption verursacht, was durch einen Vergleich mit dem Untergrundspektrum (Abb. 17) gesehen werden kann. Auch die Picolinvergiftung der Al_2O_3 -Oberfläche in Abbildung 17 zeigt eine starke Störung der Hydroxylschwingungen. Die Bande bei 3.775 cm^{-1} ist total und diejenigen bei 3.725 und 3.680 cm^{-1} leicht gestört.

Eine breite Absorption bei 3.550 cm^{-1} muß vorwiegend durch obige, stark gestörte Hydroxylschwingung verursacht worden sein, die zu dieser niedrigen Frequenz verschoben wird, was auch Jeziorowski et al. (7) bei der Untersuchung des Systems Al_2O_3 / Äthanol andeuteten.

4.2.2 Flüssigkeitsspektren

Die Flüssigkeitsspektren sollen eine Hilfe sein, um die Banden der adsorbierten Phase besser deuten zu können. Die Verdünnungsreihe des Alkohols $\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$ in CCl_4 zeigt in Abb. 19 bei 3.640 cm^{-1} die scharfe Absorption der freien, ungestörten Hydroxylgruppen des Alkohols. Ihre relative Intensität nimmt zwar mit zunehmender Verdünnung ab, jedoch ihre Lage bleibt konstant.

Das breite Absorptionsmaximum bei 3.355 cm^{-1} dagegen verschiebt sich um 25 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen.

Hierbei handelt es sich um polymere Assoziate, d.h., es liegen längere Ketten von Alkoholmolekülen vor, die durch starke H-Brücken miteinander verknüpft sind (45).

Der Alkohol $\text{R}(\text{D}_2)\text{-OH}$ zeigt in Abbildung 20 die gleichen Hydroxylschwingungen. Die symmetrischen und antisymmetrischen CD_2 -Banden sind bei 2.090 und 2.190 cm^{-1} zu sehen.

Weitere Angaben der Wellenzahlen erfolgen in Tabelle 6.

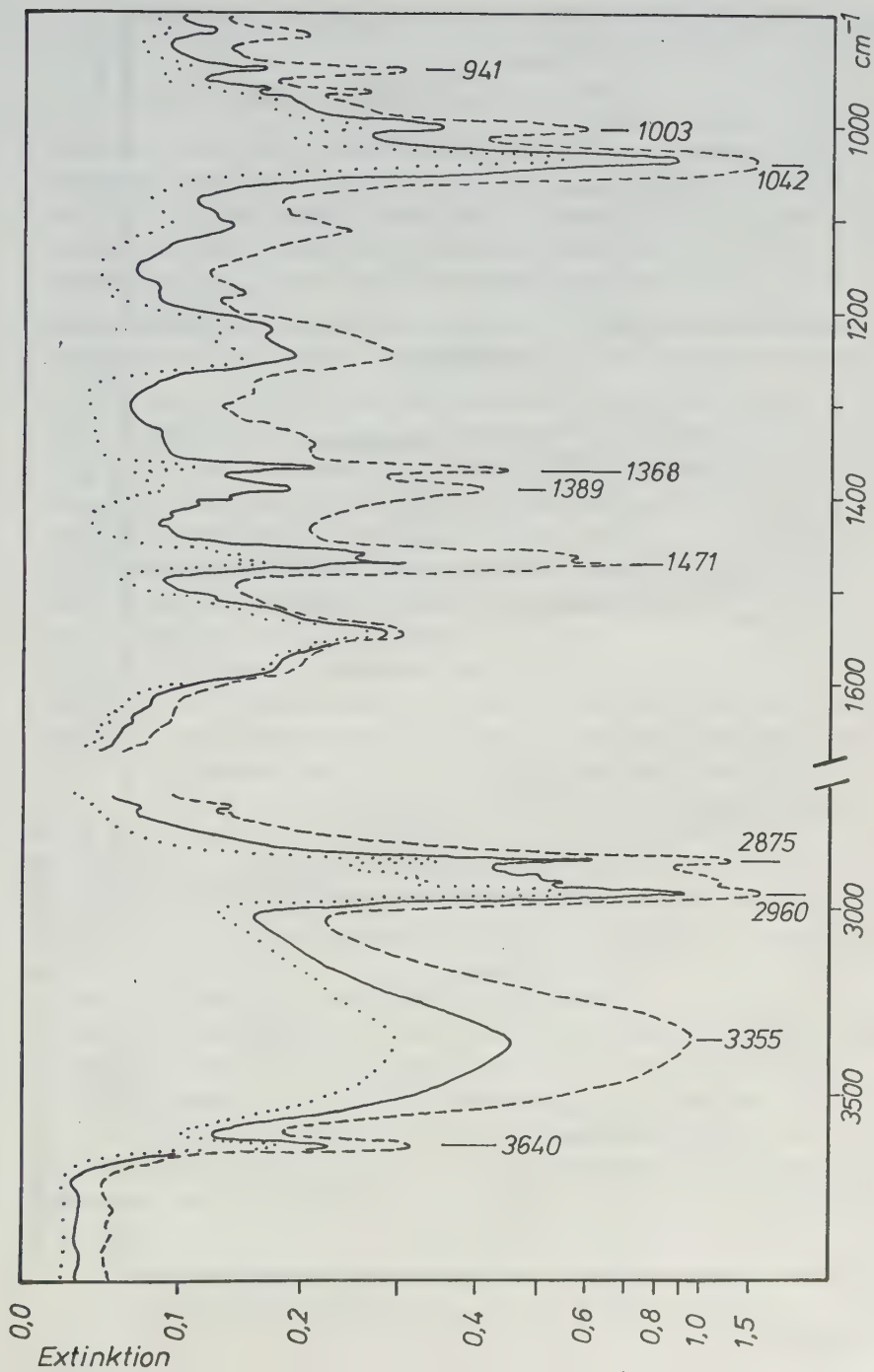


Abbildung 19: Isobutanol in CCl_4 ; ---- 10 Vol%, --- 5 Vol%, 2,5 Vol% Isobutanol

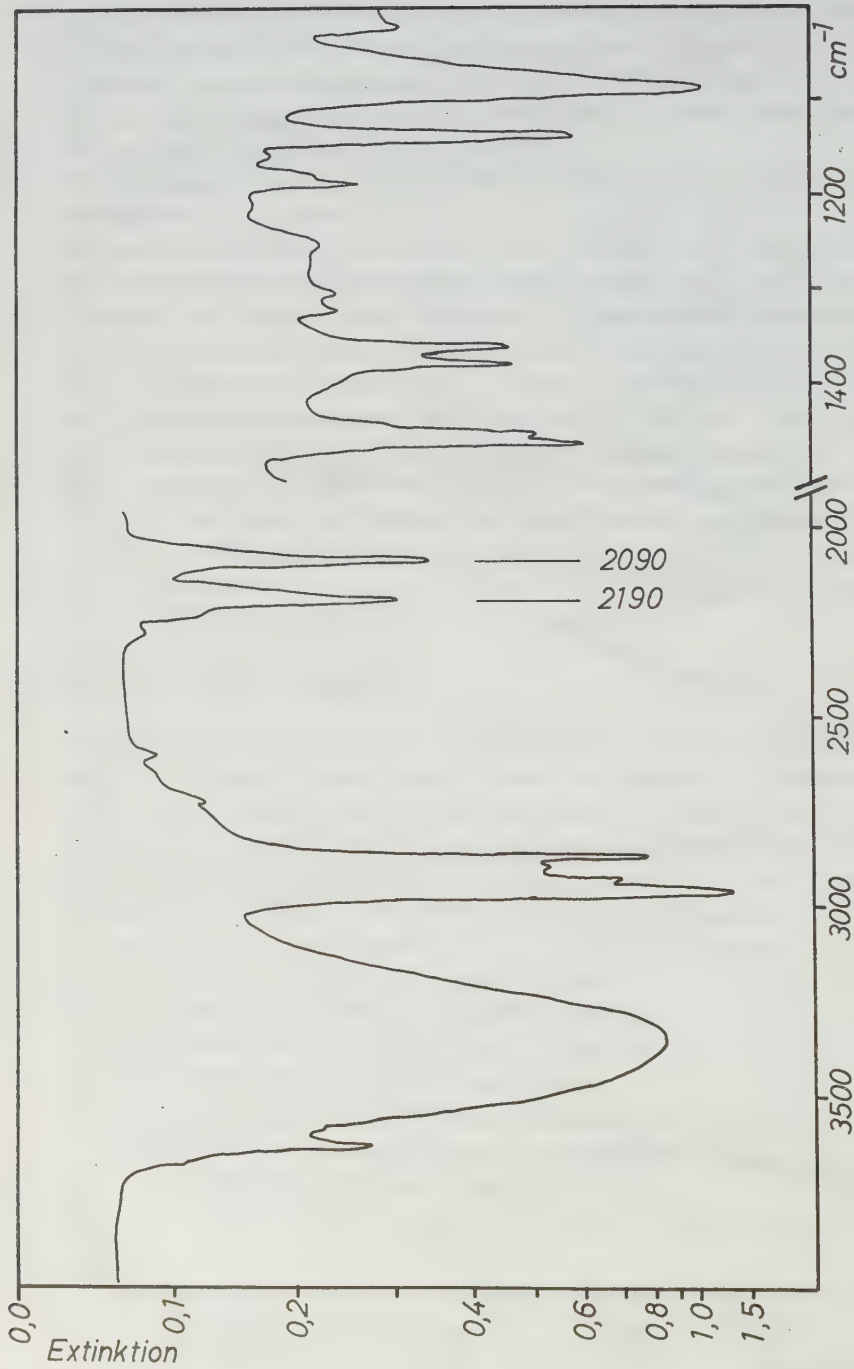


Abbildung 20: 20 Vol% R(D₂)OH in CCl₄

4.2.3 Adsorptionsspektren

4.2.3.1 Das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$

Die Adsorption von Isobutylalkohol an $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, das bei 773 K dehydroxyliert wurde, soll nun in kleinen Adsorptionsschritten bis zu einem Partialdruck von 0,1 Torr ($\theta = 0,3$) beschrieben werden. Der Adsorptionsprozeß in Abbildung 21 fand im IR-Strahl statt, also bei einer Temperatur von 360 ± 10 K.

Das Spektrum des Untergrundes (Kurve 1) wird schon bei kleinstem Partialdruck ($p \ll 0,1$ Torr), (Kurve 2), stark verändert.

Während schon bei kleinen Belegungen die Bande der freien Oberflächenhydroxylgruppe bei 3.775 cm^{-1} geschwächt wird, baut sich bei 3.590 cm^{-1} eine neue Bande auf. Die Korrelation zwischen den Intensitäten der sich abbauenden Hydroxylbanden und der neu entstehenden Schwingung lassen vermuten, daß die adsorbierten Moleküle eine Frequenzverschiebung der Oberflächenhydroxylschwingungen verursachen, die zur Bande bei 3.590 bzw. 3.560 cm^{-1} (s.w.u.) führt.

Schon bei diesem Partialdruck entstehen zwei Banden bei 1.565 und 1.440 cm^{-1} . Sie werden als die antisymmetrische und symmetrische Valenzschwingung des Carboxylatanions gedeutet. Bei höheren Belegungen und vor allem nach längerem Einwirken (Abb. 23 Kurve 3) des Alkohols auf die Oxidoberfläche bilden sich diese Banden stärker aus.

Bei Erhöhung des Partialdruckes ($< 0,1$ Torr; Abb. 21 Kurve 3) ist die Hydroxylschwingung bei 3.775 cm^{-1} fast abgebaut, während die Absorption bei jetzt 3.570 cm^{-1} sich stark vergrößert hat.

Zusätzlich werden schwach ausgeprägte Banden bei 3.380 und 3.170 cm^{-1} sichtbar. Sie bauen sich bei Desorption wieder vollständig ab. Nachdem die Hydroxylschwingung des freien Alkohols bei 3.640 cm^{-1} nicht beobachtet wurde, sollte es sich hier um die Hydroxylgruppen derjenigen Alkoholmoleküle handeln, die als Protondonatoren reversibel über H-Brücken an die Oberfläche gebunden sind. In Kurve 4 ($\approx 0,1$ Torr) ist die Hydroxylschwin-

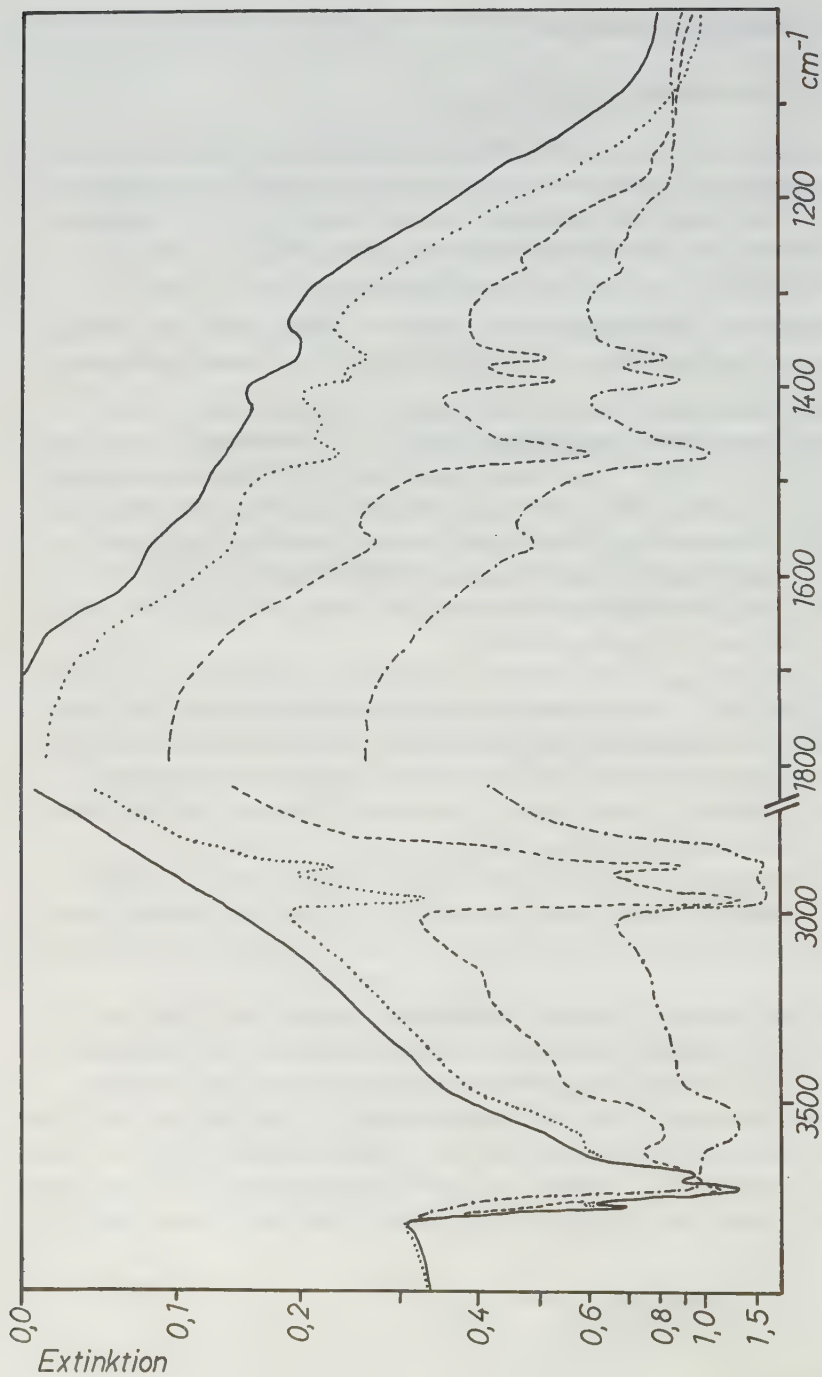


Abbildung 21: 1. — $\text{Al}_2\text{O}_3(773)$ Untergrund; 2. Adsorption von $\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$ ($p < 0,1$ Torr)
 3. ----- $< 0,1$ Torr $\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$ 4. - · - · - $\approx 0,1$ Torr $\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$

gung bei 3.775 cm^{-1} völlig und diejenige bei 3.725 cm^{-1} erheblich gestört. Die dazugehörige Bande hat sich zu 3.560 cm^{-1} verschoben und ist noch erheblich intensiver geworden. Diese Schwächung der hochfrequenten und der gleichzeitige Aufbau der niederfrequenten OH-Schwingungen wird offensichtlich durch irreversibel adsorbierte Moleküle verursacht, denn bei Desorption bleiben diese Intensitäten unverändert. Dagegen wird die Bande bei 3.725 cm^{-1} während der Desorption zum Teil wieder aufgebaut.

Die Verwendung einer bei 403 K dehydroxylierten Oberfläche (Abb. 18, Kurve 1) bringt folgende zusätzliche Informationen: bei Adsorption von $\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$ ($p \ll 0,1$ Torr, Kurve 2) tritt zunächst nur eine etwas verstärkte Absorption im OH-Schwingungsbereich von 3.600 bis 3.000 cm^{-1} auf.

Bei einem Partialdruck von $p < 0,1$ Torr (Kurve 3) wird zusätzlich die Hydroxylschwingung bei 3.725 cm^{-1} abgebaut und diejenige bei 3.680 cm^{-1} geschwächt. Eine Absorption des Carboxylatanions tritt hier noch nicht in Erscheinung. Diese Bande bildet sich erst bei hohen Belegungen mit sehr geringer Intensität aus.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich nach Alkoholadsorption an einer mit Picolin vergifteten Oberfläche.

Die Carboxylatbanden traten hier gar nicht auf, bzw. ihre Intensität war so gering, daß sie wegen der Picolinabsorptionen in den gleichen Wellenzahlenbereichen nicht beobachtet werden konnten.

4.2.3.2 Das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{D}_2)\text{-OH}$

Eindeutig nachgewiesen werden konnte bisher nur eine der beiden irreversibel adsorbierten Spezies, das Carboxylatanion. Bei dieser Chemisorption werden jedoch die Methylenwasserstoffe des Alkohols abgespalten, so daß irreversible Adsorptionsstrukturen, die ihre molekulare Identität beibehalten haben, durch das Auftreten der CH_2 -Schwingung erkennbar werden müßten. Um jedoch eine Trennung von den anderen Alkyl-Schwingungen zu erreichen, mußten die Methylengruppen deuteriert werden. Diese Meßergebnisse sollen in folgendem Abschnitt beschrieben werden, wobei eine Probe Verwendung fand, die ebenfalls bei 773 K dehydroxyliert wurde.

Bei einem Partialdruck von $p < 0,1$ Torr beginnen sich die CD-Banden gleichzeitig mit der OH-Schwingung bei 3.590 cm^{-1} auszubilden (Abb. 22, Kurve 1). Dies wird bei einem Druck von 0,1 Torr (Kurve 2) noch deutlicher. Die antisymmetrische und die symmetrische CD_2 -Valenzschwingung treten hier bei 2.160 bzw. 2.060 cm^{-1} auf. Diese Werte sind um 30 cm^{-1} niedriger als die der flüssigen Phase.

Außerdem ist schon eine Andeutung der antisymmetrischen Carboxylatschwingung zu sehen.

Bei der Desorption bleiben alle diese Banden erhalten. Das heißt jedoch, es gibt neben dem Carboxylatanion noch eine zweite Sorte irreversibel adsorbierter Moleküle, die ihre Methylenwasserstoffe behalten. Es handelt sich dabei um die in Kapitel 4.1.5 erwähnten, koordinativ an Lewiszentren gebundenen Alkohole.

Eine dritte Art adsorbierter Moleküle wird bei einem Druck von 0,4 Torr (Kurve 3) sichtbar.

Während sich bei den CD-Schwingungen eine Schulter bei 2.190, bzw. 2.090 cm^{-1} ausbildet, nimmt die Absorption im OH-Bereich von 3.600 bis 3.000 cm^{-1} stark zu. Beide Schwingungen lassen sich reversibel gebundenen Molekülen zuschreiben.

Es wird hier, da die Schulter nahezu dieselbe Frequenz wie die CD-Schwingung des flüssigen Alkohols aufweist, auf über H-Brücken gebundene Moleküle geschlossen.

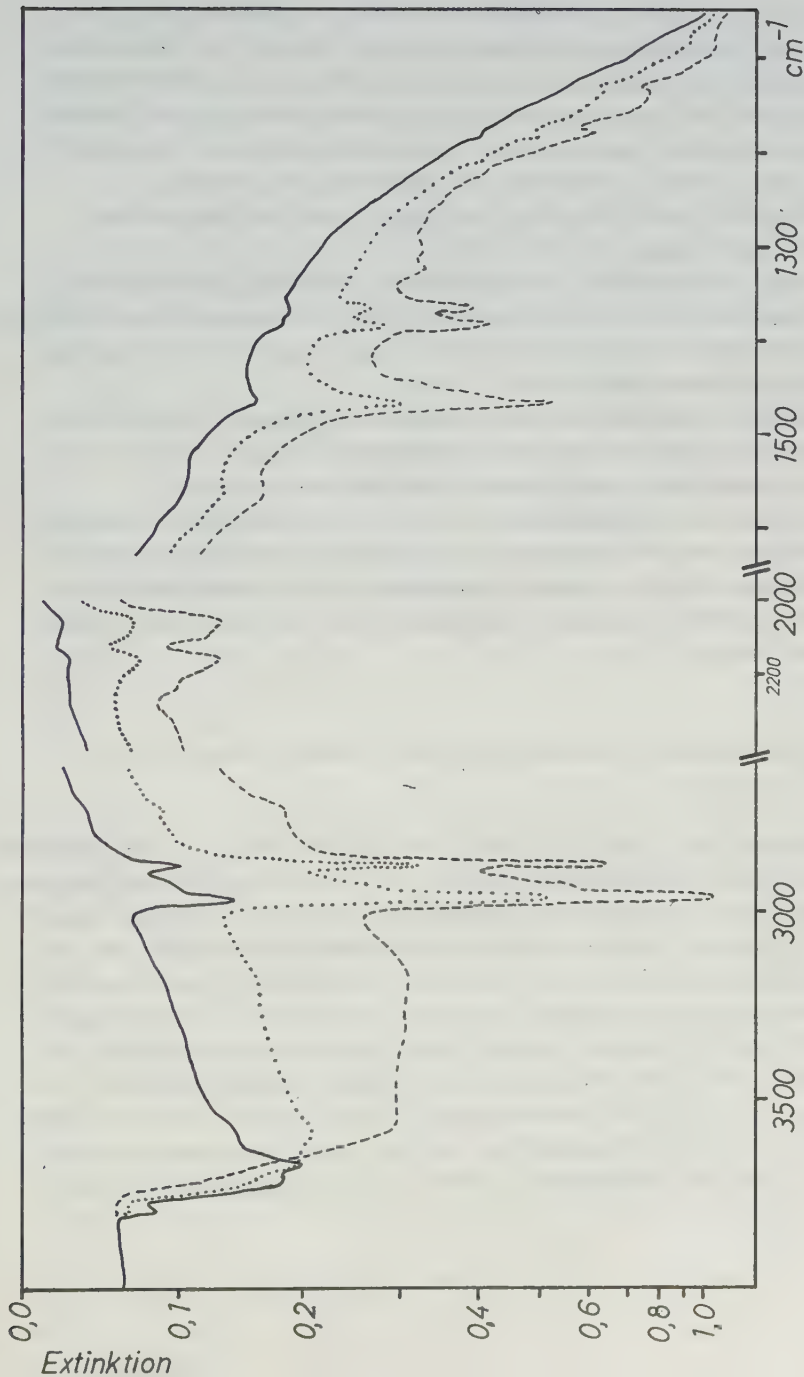


Abbildung 22: $\text{Al}_2\text{O}_3(773)/\text{R}(\text{D}_2)\text{OH}$: 1. — Adsorption von $\text{R}(\text{D}_2)\text{OH}$ ($p < 0,1$ Torr)
 2. 0,1 Torr $\text{R}(\text{D}_2)\text{OH}$; 3. ---- 0,4 Torr $\text{R}(\text{D}_2)\text{OH}$

Erfolgt auf die so vorbelegte Probe eine H_2O -Adsorption, so wird die CD-Schwingung vollends zu den Werten des flüssigen Spektrums verschoben. Nach anschließender H_2O -Desorption bei 393 K wird der Ausgangszustand wiederhergestellt. Das Wasser scheint also die koordinative Bindung des Alkohols zu schwächen, ohne selbst irreversibel adsorbiert zu werden.

Knözinger (46) stellte ein ähnliches Verhalten am System TiO_2 /Äthanol fest.

In diesem Zusammenhang erscheint die Bemerkung aus Kapitel 4.1.5 realistisch, die besagt, daß es bei höheren Alkoholbelegungen koordinativ gebundene Moleküle geben kann, die jedoch nur reversibel adsorbiert sind.

Eine meßbare Abnahme der Methylenbande auch nach langer Einwirkung des Alkohols auf die Oberfläche, d.h. nach Bildung des Carboxylatanions, konnte nicht nachgewiesen werden.

Eine Dehydroxylierungstemperatur von 403 K bewirkte, daß sich die hochfrequenten Schultern der CD_2 -Banden schon bei etwas niedrigeren Partialdrucken ausprägten. Die Carboxylatbildung war hier wieder schwächer ausgeprägt als bei der höher ausgeheizten Probe.

4.2.3.3 Kontinuierliche Absorption im Bereich von 3.500 bis 1.000 cm^{-1}

In Kapitel 3.2.1 wurde gezeigt, daß die Probe bei einer Änderung des Alkoholpartialdruckes von 0,1 auf 10 Torr keine Zunahme der Wärmeleitung und damit der Absorption erfährt. Trotzdem wächst die Absorption im nahezu gesamten Frequenzbereich mit dem Belegungsgrad sehr rasch an (Abb. 23). Eine solche kontinuierliche Absorption wurde schon von Roev und Terenin (47,48) nach Adsorption von Wasser, Äthanol oder Methanol an Chromoxid beobachtet. Von Knözinger et.al. (6) wurde dieser Effekt am System $Al_2O_3/R(H_9)OH$ beschrieben. Zundel (49,50) führte dieses Phänomen auf H-Brückensysteme zurück, deren Energieniveaus im Grund- oder im angeregten Zustand eine quasikontinuierliche

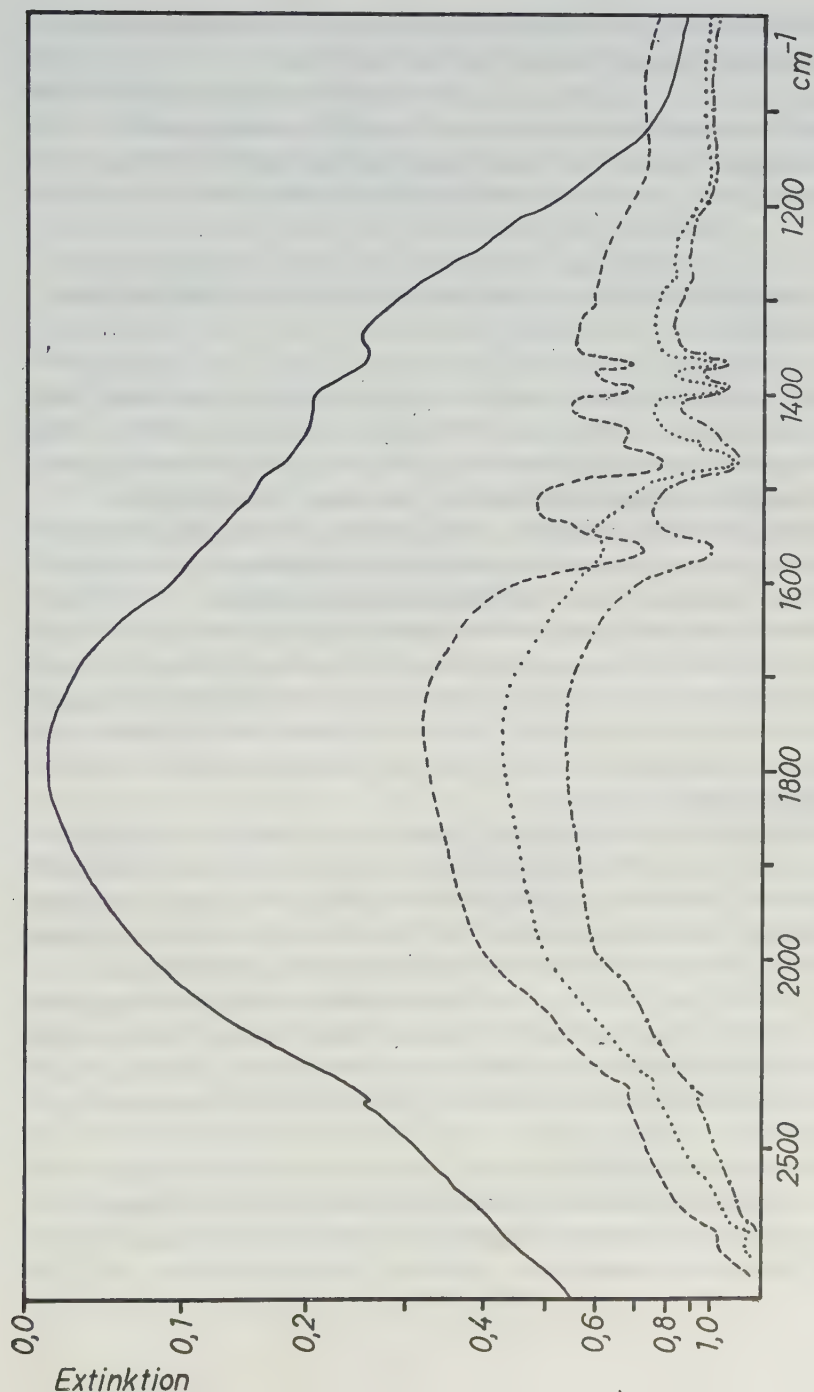


Abbildung 23: $\text{Al}_2\text{O}_3(773)/\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$: 1. — Al_2O_3 Untergrund; 2. Adsorption von 0,2 Torr $\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$
3. -.-.- 11 Torr $\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$ [110 Std]; 4. ----- 2 Std. Desorption
bei 403 K

Energieverteilung aufweisen. Eine genauere Erklärung der kontinuierlichen Absorption erfolgt in Kap. 5.2.

Wie in Abb. 23 zu sehen ist, wird ein Großteil dieses Effektes von den irreversibel adsorbierten Molekülen hervorgerufen.

Die Absorption nimmt bei einem Anstieg des Partialdruckes von 0,2 Torr (Kurve 2) auf 11 Torr (Kurve 3) verhältnismäßig wenig zu.

Nach einer zweistündigen Desorption bei einer Temperatur von 403 K zeigt Kurve 4 eine noch immer erhebliche Absenkung des Untergrundes.

Eine Blockierung der Lewiszentren sollte einen weiteren Aufschluß über die Ursache der IR-Absorption geben. Es wurde jeweils Wasser bzw. Picolin bei 403 K adsorbiert und bei der gleichen Temperatur desorbiert. Die dabei auftretende kontinuierliche Absorption wurde mit derjenigen nach einem $R(H_9)OH$ -Adsorptions-Desorptionszyklus verglichen. Die Absorption bei "Vergiftung" mit Wasser war um 50% und diejenige mit Picolin um 70% geringer als nach der Isobutanoladsorption.

Die Kurven nach Belegung der Oberfläche mit Wasser und Picolin dienten als neue "Untergrundspektren". Erfolgte hierauf eine Adsorption von 0,1 Torr $R(H_9)-OH$, so bewirkte dies eine Absenkung der Untergrundspektren um jeweils rund 50% des Wertes, der nach der gleichen Alkoholbelegung am "unvergifteten" Oxid zu beobachten war.

Es wurde vor allem mit Picolin eine effektivere Blockierung der Zentren erwartet. Aufgrund des Abbaues einiger charakteristischer IR-Banden des Picolins während der Alkoholadsorption, muß jedoch angenommen werden, daß die Alkoholmoleküle zumindest teilweise das Picolin von den starken Zentren verdrängen.

Eine Kühlung des Präßlings auf eine Meßtemperatur von ungefähr 230 K sollte einen weiteren Aufschluß über diesen Effekt geben. Bei fest eingestellter Wellenzahl (1.900 cm^{-1}) wurde der Verlauf der Absorption mit sinkender Temperatur am Schreiber beobachtet.

Die kontinuierliche Absorption, die durch die irreversibel adsorbierten Moleküle des Systems $Al_2O_3/R(H_9)-OH$ hervorgerufen wurde, hatte im gesamten Temperaturbereich von 360 bis 230 K einen konstanten Wert.

Eine nur geringe Temperaturabhängigkeit der IR-Absorption wurde auch von Zundel (49) bei flüssigen wasserstoffbrücken- gebundenen Systemen festgestellt.

Wenn daher in beiden Fällen vergleichbare Systeme vorliegen sollen, dann müßten auch die an starken Zentren adsorbierten Alkoholmoleküle zusätzlich H-Brücken ausbilden, denn gerade diese ermöglichen erst die kontinuierliche Absorption.

Im Transmissionsspektrum des Untergrundes (Abb. 23, Kurve 1) wird ab 1.600 cm^{-1} eine zunehmende Eigenabsorption des $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ beobachtet.

Eine Adsorption von $\text{R}(\text{H}_2)\text{-}\overset{\curvearrowright}{\text{O}}\text{H}$ bei kleinem Partialdruck (Abb. 21) oder Spektren nach Desorption des reversiblen Anteils (Abb. 23) dieses Alkoholes, zeigen eine Anhebung des Untergrundes im Bereich unterhalb von 1.150 cm^{-1} . Dies ist in ersterem Fall besonders unerwartet, da normalerweise bei Anwachsen des Partialdruckes die Wärmeleitfähigkeit und damit auch die Absorption, im Gegensatz zu obiger Beobachtung, erhöht werden.

Dieser Effekt sollte durch die irreversibel adsorbierten Moleküle verursacht werden. Es wird angenommen, daß die über ihren Sauerstoff koordinativ gebundenen Alkoholmoleküle die Koordination des Al^{3+} -Ions vervollständigen. Dadurch wird die Kraftkonstante der Oberflächen-Al-O-Bindungen geschwächt, und die im Wellenzahlbereich um 1.100 cm^{-1} auftretenden Al-O-Valenzschwingungen werden zu tieferen Wellenzahlen verschoben.

Dies führt dann zu einer Anhebung des Untergrundes im gesamten Bereich. Eine Adsorption von Picolin zeigte diesen Effekt nicht so deutlich. Vor allem nach der Vergiftung der Oberfläche mit Picolin und anschließender Alkoholbelegung wurde keine Erhöhung der Transmission festgestellt.

Ist die Elektronenumverteilung am Ort des Lewiszentrums die Ursache dieser vermehrten Transmission, so müßte sie durch einen anschließenden Elektronenabzug wieder rückgängig gemacht werden. Dazu sollte Sauerstoff dienen. Bei einem Partialdruck von 20 Torr dieses Gases wurde auch tatsächlich der Untergrund wieder abgesenkt. Ein Parallelversuch mit He-Gas zeigte jedoch ein ähnliches Ergebnis, so daß bei Anwesenheit von Sauerstoff nicht nur auf einen Elektronenabzug, sondern hauptsächlich auf eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit geschlossen werden muß.

Eine Elektronenumverteilung an den Adsorptionszentren konnte somit nicht direkt nachgewiesen werden, aber anhand der übrigen Meßergebnisse wurde diese Vermutung bestätigt (siehe auch Kapitel 5.2).

4.3 IR-Spektroskopie im Obertonbereich

Die Adsorptionsspektren im Grundswingungsbereich konnten die Modellvorstellungen, denen die gravimetrischen Messungen zugrunde lagen, bestätigen und auch erweitern. Eine zusätzliche Hilfe hierzu sollten die Molekülschwingungen im Obertonbereich liefern. Neue Aufschlüsse wurden zum Beispiel von dem Auftreten einiger Kombinationsschwingungen erwartet, die durch die starken Adsorptionszentren erheblich beeinflußt werden können.

4.3.1 Al_2O_3 - Oberfläche nach Vorbehandlung

Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 373 K ausgeführt. Spektrum 1 in Abbildung 24 zeigt das Untergrundspektrum des bei 773 K dehydroxylierten $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Es können nur zwei ausgeprägte Banden beobachtet werden.

Bei 7.260 cm^{-1} befindet sich eine starke Absorption, die der ersten Obertonschwingung der Oberflächenhydroxylgruppen zugeordnet wird. Sie zeigt aber keine Aufspaltung wie die entsprechende Grundschiwingung zwischen 3.680 und 3.775 cm^{-1} .

Die geringe Auflösung dieser Bande hat zunächst ihren Grund darin, daß die relativen Intensitäten im Obertonbereich sehr unterschiedlich von denen im Grundschiwingungsbereich sein können (51).

Zusätzlich hat die Methode der diffusen Reflexion ein schlechtes Auflösungsvermögen.

Zu niederen Wellenzahlen hin wird ab 5.000 cm^{-1} eine zunehmende Verminderung der Reflexion festgestellt. In dieser Flanke tritt eine etwas schwächere Absorption bei 4.485 cm^{-1} auf. Es dürfte sich hier wie beim Siliziumoxid (5) um die Kombinationsschwingung der Oberflächenhydroxylgruppe $\{\nu_{\text{O}1}\text{OH} + \delta_{\text{O}1}\text{OH}\}$ handeln.

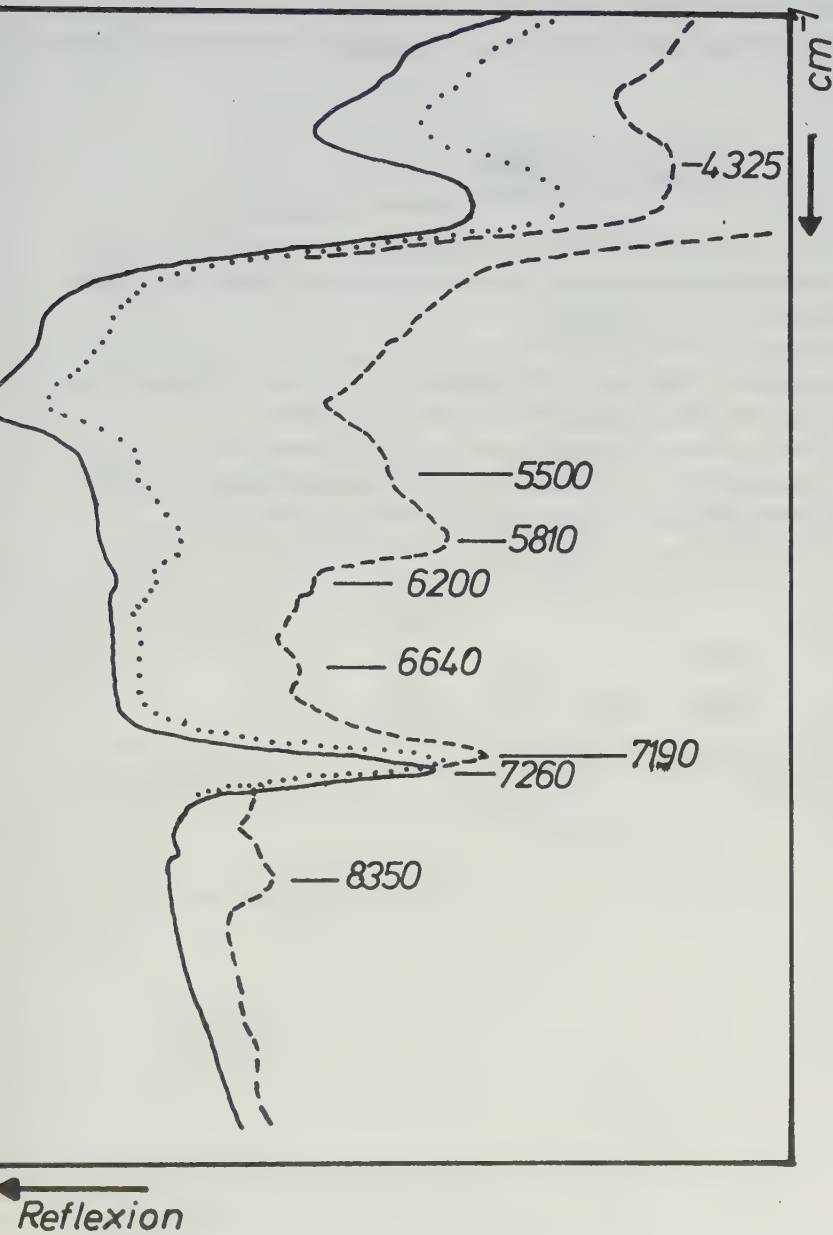


Abbildung 24: $\text{Al}_2\text{O}_3(773)/\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$ 1. — Al_2O_3 Untergrund

2. Adsorption von 2,9 Torr $\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$; 3. ----- 4,3 Torr $\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$

Nach Deuterierung der Oberfläche wurde diese Bande jedoch nur um 30%, diejenige bei 7.260 cm^{-1} aber auf ein Viertel ihrer Intensität abgebaut. Ein Grund für dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Obertonschwingungen kann nicht angegeben werden.

4.3.2 Flüssigkeitsspektren

Für die Zuordnung der Alkoholbanden im Obertonbereich waren Flüssigkeitsspektren auch von deuterierten Alkoholen erforderlich.

Dafür wurden Verdünnungsreihen in CCl_4 von folgenden Alkoholen hergestellt: $\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$, $\text{R}(\text{D}_9)\text{-OH}$, $\text{R}(\text{D}_2)\text{-OH}$ und $\text{R}(\text{H}_9)\text{-OD}$. Sie sind in den Abbildungen 25 bis 28 aufgeführt.

Die verschiedenen Bandenlagen sind zur Übersicht in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die angegebenen Anharmonizitäten $X_{1,2}$ sind nach Sandorfy (52) in folgender Gleichung definiert:

$$X_{1,2} = \nu_{01} - \frac{\nu_{02}}{2} \quad [6]$$

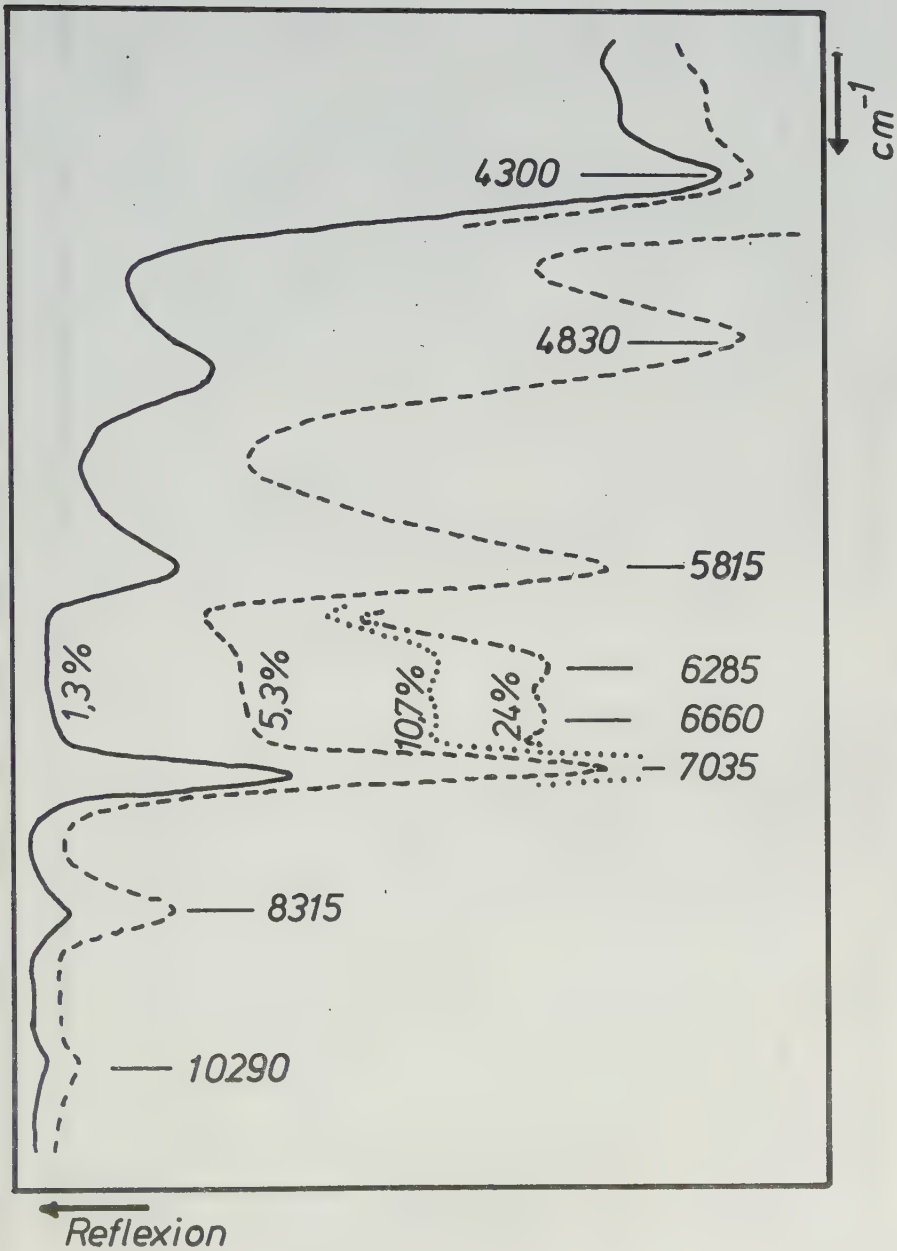


Abbildung 25: Flüssigkeitsspektrum von $\text{R}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$ in CCl_4 ; Konzentrationsangaben in Volumenprozent

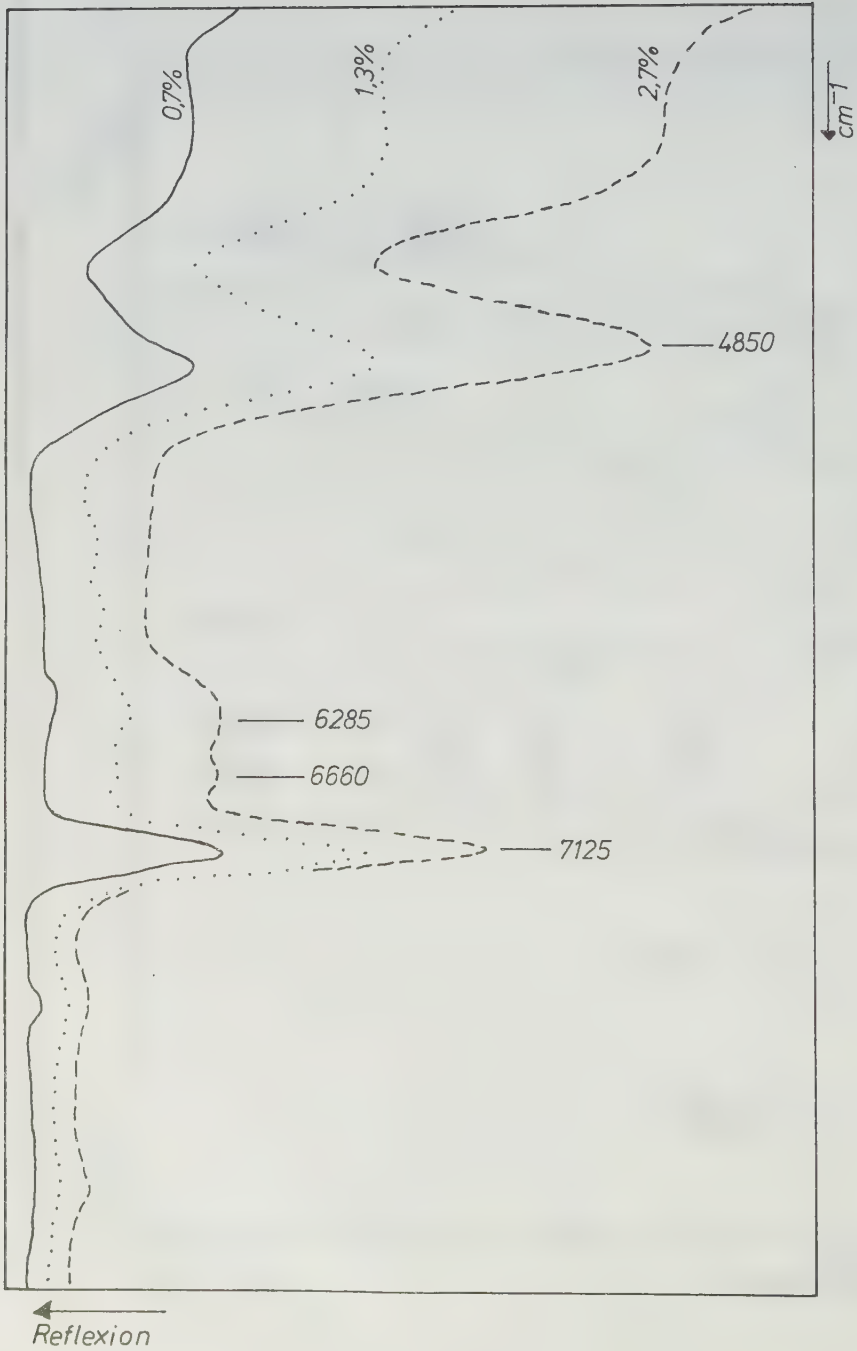


Abbildung 26: Flüssigkeitsspektrum von R(D₉)OH in CCl₄; Konzentrationsangaben in Volumenprozent

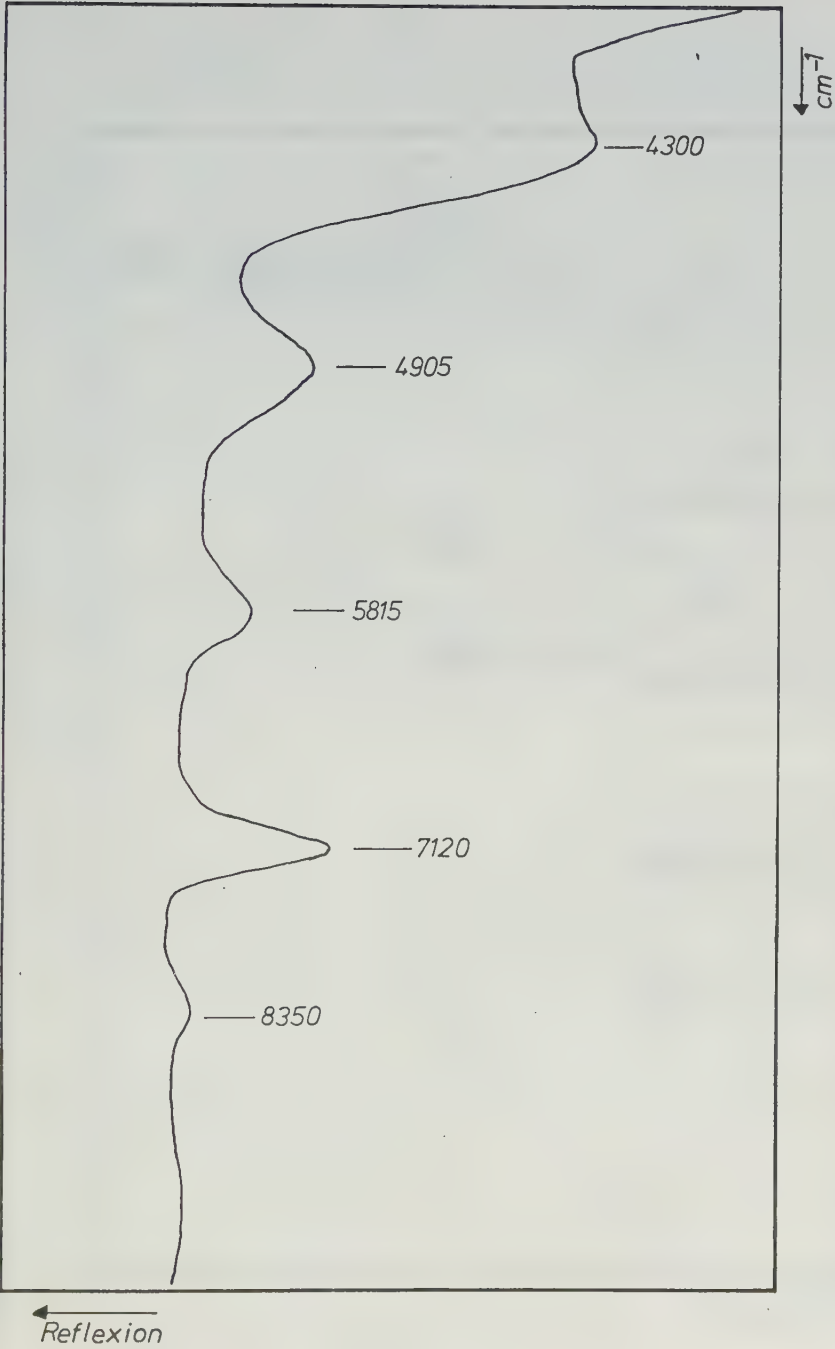


Abbildung 27: Flüssigkeitsspektrum von 1,3 Vol% R(D₂)OH in CCl₄

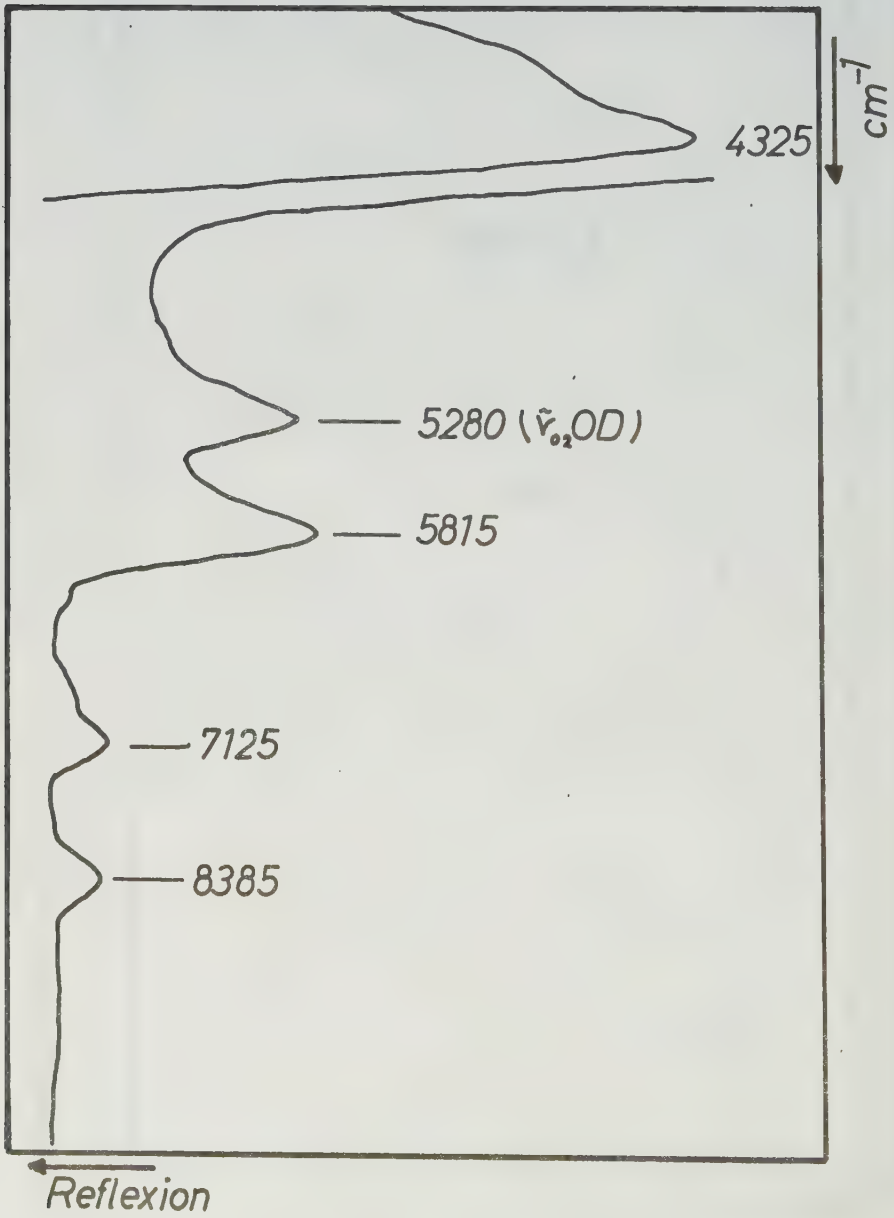


Tabelle 6: Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} des flüssigen Isobutanols und seiner deuterierten Formen

ν_{01}	ν_{02}	ν_{03}	Kombinati- onsschwin- gungen	$\chi_{1,2}$	Zuordnung
1.042					$\delta_{01}\text{OH}$
1.340					ν_{CO}
1.368					$\delta_{01}(\text{CH}_3)_2$ symmetrisch
1.389					$\delta_{01}(\text{CH}_3)_2$ antisymmetr.
1.471					$\delta_{01}\text{CH}$
2.090					ν_{CD_2} symmetrisch
2.190					ν_{CD_2} antisymmetrisch
2.925					ν_{CH_2} symmetrisch
2.875	5.650			50	ν_{CH_3} symmetrisch
2.960	5.815	8.315- 8.385		52	ν_{CH_3} antisymmetrisch
3.355	6.285 6.660			< 212 > 50	ν_{OH} polymere oligomere
3.640	7.035-10.290- 7.125 10.455			122 78	ν_{OH}
			4.300		$\nu_{01}\text{CH}_3 + \delta_{01}(\text{CH}_3)_2$
			4.830- 4.965		$\nu_{01}\text{OH} + \nu_{01}\text{CO}$
	5.315				ν_{OD}

Anhand des Alkohols $R(H_g)-OH$ (Abbildung 25) sollen die Molekülschwingungen beschrieben werden, die sich teilweise nur mit Hilfe der Spektren der verschiedenen, deuterierten Alkohole erklären lassen. Sofern eine Konzentrationsabhängigkeit der Bandenlage vorhanden ist, gibt die in Klammern geschriebene Wellenzahl den Wert bei der höchsten Konzentration an. Die Bande bei 4.325 cm^{-1} (4.300 cm^{-1}) wird als Kombinations-schwingung $\{\nu_{O1}CH_3 + \delta_{O1}(CH_3)_2\}$ gedeutet, und sie baut sich bei Deuterierung der Alkylgruppen wie erwartet ab (siehe Abb.26).

Eine stärkere Absorption weist die Kombinationsschwingung $\{\nu_{O1}OH + \nu_{O1}CO\}$ bei 4.965 cm^{-1} (4.830 cm^{-1}) auf. Sie erfährt wegen der sich ausbildenden H-Brückenstruktur bei höheren Konzentrationen eine größere Frequenzverschiebung. Nach Deuterierung der Hydroxylgruppen (Abbildung 28) wird diese Bande vollkommen abgebaut.

Eine weitere charakteristische Bande befindet sich bei 5.815 cm^{-1} . Ihre Asymmetrie ist teilweise so stark, daß sich eine Schulter bei 5.650 cm^{-1} ausbildet. Es handelt sich hier um die erste Oberschwingung $\nu_{O2}CH_3$ der antisymmetrischen und symmetrischen CH_3 -Stretschwingung, die nach Deuterierung der Alkylgruppen (Abbildung 26) nicht mehr zu beobachten ist. Erwartungsgemäß wird für die Frequenzlage eine Konzentrationsunabhängigkeit festgestellt.

Die Ausbildung von H-Brücken wird bei hohen Konzentrationen durch zwei schwach ausgeprägte Absorptionen der Hydroxylgruppen bei 6.285 und 6.660 cm^{-1} angezeigt.

Im Grundschwingungsbereich wurde dagegen für die über H-Brücken gebundenen Hydroxylgruppen für vergleichbare Konzentrationen (Siehe Abbildung 19) nur eine sehr breite Bande bei 3.355 cm^{-1} gefunden.

In einem ähnlichen Fall (tert. Butanol) konnten Bourdérion und Sandorfy (51) eine sehr schwache Struktur dieser Bande nachweisen. Auch sie beobachteten im Obertonbereich die Schwingungen der polymeren und oligomeren (6.700 cm^{-1}) Molekülstrukturen. Diese Auflösung ist möglich, da die Intensität der polymeren Banden im Obertonbereich vermindert ist, und somit die Obertonschwingungen der weniger assoziierten Spezies in Erscheinung treten können.

Bei 7.125 cm^{-1} (7.035 cm^{-1}) liegt eine sehr starke, relativ scharf ausgeprägte Valenzüberschwingung der ungestörten Alkoholhydroxylgruppen.

Die Bande bei 8.385 cm^{-1} (8.315 cm^{-1}) wird als zweite Oberschwingung der Methylgruppe gedeutet, da sie nach Deuterierung der Alkylgruppen nicht auftritt. Eine schwache Absorption zeigt die zweite Oberschwingung der freien Hydroxylgruppen bei 10.445 cm^{-1} (10.290 cm^{-1}). Ihre Intensität nimmt nur bis zu einer Konzentration von 5,5 Volumenprozent zu.

4.3.3 Adsorptionsspektren

Abbildung 24 zeigt Spektren nach der Adsorption von $\text{R(H}_9\text{)-OH}$ an $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit mehreren Bedeckungsgraden. Die Adsorptions- und Meßtemperatur betrug 373 K . Trotz Verwendung einer sehr gespreizten Ordinate machen sich erst bei relativ hohen Belegungen Veränderungen am Untergrundspektrum bemerkbar.

In Spektrum 2 bei einem Alkoholpartialdruck von $2,9\text{ Torr}$ wird eine zunehmende Absorption im gesamten Bereich von 4.000 bis 7.200 cm^{-1} festgestellt.

Die Oberflächenhydroxylschwingung bleibt zunächst gleich intensiv, aber ihre Lage verschiebt sich um 30 cm^{-1} auf 7.230 cm^{-1} . Auch die Kombinationsschwingung $\{\nu_{01}\text{OH} + \delta_{01}\text{OH}\}$ wird nur unwesentlich beeinflusst. Dagegen kann man schon die Oberschwingung der Methylgruppen bei 5.810 und 5.500 cm^{-1} sehen. Außerdem ist bei 4.965 cm^{-1} eine schwache Schulter zu erkennen. Sie wird der Kombinationsschwingung $\{\nu_{01}\text{OH} + \nu_{01}\text{CO}\}$ des Alkoholes zugeordnet, die im Vergleich zur flüssigen Phase hier sehr gestört ist.

Bei einer weiteren Erhöhung des Bedeckungsgrades nehmen die Intensitäten der Alkoholüberschwingungen zu (Spektrum 3).

Sichtbar wird nun auch die zweite Oberschwingung der Methylgruppe bei 8.350 cm^{-1} und die Kombinationsbande $\{\nu_{01}\text{CH}_3 + \delta_{01}(\text{CH}_3)_2\}$ bei 4.300 cm^{-1} . Letztere verbreitert

die bei 4.485 cm^{-1} schon vorhandene Oberflächenabsorption. Die Auflösung dieser beiden Banden gelang nur schlecht und wenn, dann nur bei sehr hohen Belegungen.

Die Oberflächenhydroxylschwingung erfährt hier eine Abschwächung und eine weitere Verschiebung von nun insgesamt 70 cm^{-1} zu 7.190 cm^{-1} . Zusätzlich kann eine schwache Schulter bei 6.885 cm^{-1} erkannt werden. Außerdem treten ähnlich wie beim Flüssigkeitsspektrum Banden bei 6.200 und 6.640 cm^{-1} auf.

Sie sollten in diesem Fall jedoch nicht den polymeren und oligomeren Molekülschwingungen zugeschrieben werden, da die Adsorptionsisothermen der Abbildung 14 Sättigungscharakter zeigen und somit eine Clusterbildung unwahrscheinlich ist.

Es wird angenommen, daß es sich hier um die Obertonschwingungen der Banden bei 3.170 und 3.380 cm^{-1} handelt, deren Herkunft in Kapitel 5.2 mit Hilfe des Adsorptionsmodells erläutert werden soll.

Um einen Überblick zu bekommen, sind alle wichtigen Banden des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$ in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: IR-Absorptionsfrequenzen des Systems
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$ in cm^{-1}

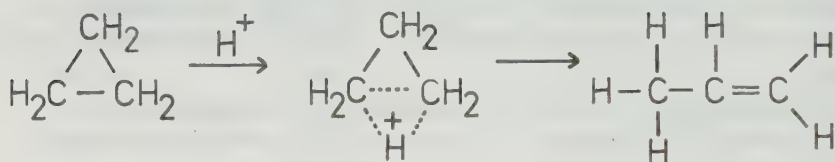
ν_{01}	ν_{02}	ν_{03}	Kombinations- schwingung	Zuordnung
1.368				$\delta_{01}(\text{CH}_3)_2$ symmetrisch
1.392				$\delta_{01}(\text{CH}_3)_2$ antisymmetrisch
1.470				$\delta_{01} \text{CH}$
1.440				$\nu_{01} \text{COO}^-$ symmetrisch
1.565				antisymmetrisch
2.925				ν_{CH_2}
2.875	5.500	8.350		ν_{CH_3} symmetrisch
2.960	5.810			antisymmetrisch
3.170	6.200			ν_{OH} , reversibel gebundener Alkohol
3.380	6.640			
3.560	6.885			ν_{OH} , nach irreversibler Adsorption
3.680				
3.725	7.260			ν_{OH} (Oberfläche)
3.775				
			4.300	$\nu_{01}\text{CH}_3 + \delta_{01}(\text{CH}_3)_2$
			4.485	$\nu_{01}\text{OH} + \delta_{01}\text{OH}$ (Oberfläche)
			4.965	$\nu_{01}(\text{OH}) + \nu_{01}(\text{CO})$

4.4 Mikrokatalytische Experimente

Die kontinuierliche Absorption, die sich bei den IR-Untersuchungen nach Adsorption von Alkoholen oder Wasser ergab, läßt, wie schon erwähnt, auf die Existenz von mobilen Protonen schließen. Um diese Hypothese zu bestätigen, wurde ein katalytischer Test durchgeführt:

Bei Temperaturen von 370 bis 470 K findet eine durch Protonen aktivierte Isomerisierung von Cyclopropan zu Propylen nach folgendem Reaktionsschema statt (8, 54):

Abbildung 29: Isomerisierung von Cyclopropan zu Propylen



Eine Alkoholadsorption sollte das Aluminiumoxid bezüglich dieser Reaktion katalytisch aktiver machen, weil dadurch die Anzahl der beweglichen Protonen erhöht wird.

Dies zeigte sich auch sehr deutlich, denn der Umsatz stieg von 2% (ohne Adsorbat) auf 20% (nach Adsorption von $\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$ bei 403 K) an. Der Bedeckungsgrad mit Alkohol betrug dabei nur $\theta = 0,4$.

Obwohl der Anteil von Propylen nach einer Alkoholadsorption größer war, wurde im Gaschromatograph auch eine vermehrte Anzahl nicht isomerisierter Cyclopropanmoleküle festgestellt. Dieser Effekt war am deutlichsten bei der jeweils ersten Einspritzung von Cyclopropan nach der Aktivierung mit Alkohol.

Das bedeutet, daß der Alkohol solche Zentren blockiert, die das Cyclopropan zumindest eine längere Zeit adsorbieren, aber nicht isomerisieren. Dies kann aus der fehlenden Selbstvergiftung geschlossen werden.

Es sollten also zwei unterschiedliche Zentren auf der Oberfläche vorhanden sein (16).

4.5 Messungen der Gleichstromleitfähigkeit

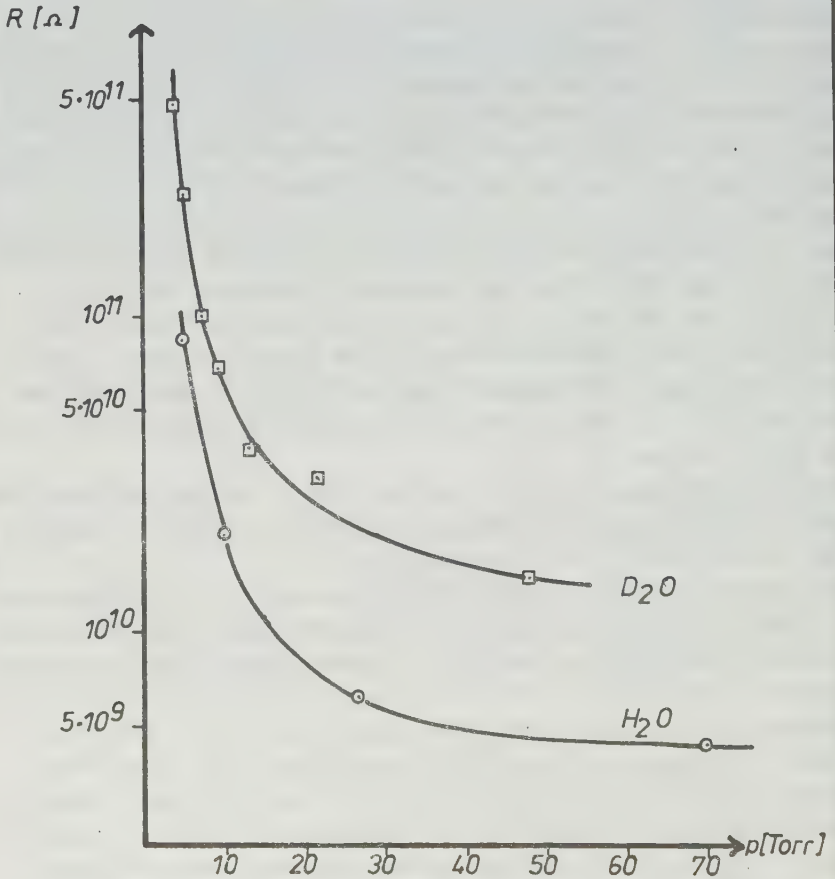
Die Existenz der Protonen, die auch der katalytische Test bestätigt hat, sollte die Leitfähigkeit des Adsorbens beeinflussen, vorausgesetzt, diese Protonen zeigen eine Beweglichkeit. Nach einer Adsorption von Alkohol wurde erwartet, daß die Widerstandswerte abnehmen. Zum Vergleich dazu sollte eine Deuterierung der Hydroxylgruppen der Oberfläche und auch des Alkohols eine kleine Widerstandserhöhung zur Folge haben. Gründe hierfür sind die verminderte Beweglichkeit der Deuteronen und der geringere Dissoziationsgrad der deuterierten Spezies. Vor der Dehydroxylierung betrug der Widerstand bei Zimmertemperatur einige $10^9 \Omega$. Nach dem Ausheizen überstieg er, ähnlich wie bei Levy und Folman (55), den Meßbereich der Apparatur ($> 10^{15} \Omega$). Die dehydroxylierte Probe wies eine stark temperaturabhängige Leitfähigkeit auf, was sich bei Erwärmung von 300 auf 770 K in einer Verringerung des Widerstandes auf Werte um $10^4 \text{ M}\Omega$ zeigte.

Fripjat und Toussaint (56) führten dies in Kaolin auf die steigende Beweglichkeit der aus dem adsorbierten Wasser eingebauten ("structural") Protonen zurück.

Als erster Nachweis leitfähiger Protonen sollten adsorbiertes H_2O und D_2O dienen. Dabei zeigt sich zumindest bei den ersten Adsorptionsschritten, daß die Erzeugung beweglicher Ladungsträger einer gewissen Zeitabhängigkeit unterliegt. Nach Erhöhung des Partialdruckes nahm die Leitfähigkeit rund 10 Minuten lang zu. Anschließend verringerte sich ihr Wert wieder etwas, bis sie nach weiteren 5 bis 10 Minuten ihren Endwert erreichte. Dieser kinetische Effekt (55) wird der Einstellung des Adsorptions- Desorptionsgleichgewichtes zugeschrieben, wobei anfangs noch bewegliche Oberflächenmoleküle durch Umordnung der adsorbierten Phase schließlich noch fester gebunden werden.

Bei Desorption konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Die Änderung des Widerstandes durch Adsorption von H_2O an Aluminiumoxid bei 343 K zeigt Abbildung 30. Auffallend ist

Abbildung 50



$Al_2O_3(773\text{ K})/H_2O$ bzw. D_2O : Widerstandsmessung nach Adsorption von $H_2O(0)$ bzw. $D_2O(0)$ bei 343 K

der steile Abfall bis zu einem Partialdruck von 15 Torr. Bei höherem Druck sinkt der Widerstand nur noch geringfügig. Derselbe Kurvenverlauf wurde auch für D_2O gefunden, nur lagen hier die Widerstandswerte um den Faktor 3 höher. Findet eine Desorption der beiden Adsorptive bei 343 K statt, so erhöht sich der Widerstand bis zu einem Wert, der auch bei langen Desorptionszeiten noch um zwei Zehnerpotenzen kleiner ist als derjenige vor der Adsorption. Eine zweite Adsorption von H_2O oder D_2O bewirkt dann eine Leitfähigkeit, die bei gleichem Partialdruck durchwegs größer ist als bei der ersten Adsorption. Dies kann bedeuten, daß durch längeres Einwirken des Adsorbats eine Umordnung der gebundenen Moleküle verursacht wird und damit bei erneuter Adsorption die Schaffung einer größeren Anzahl von beweglichen Protonen. Ein insgesamt ähnliches Verhalten sollte auch Isobutanol und seine an der Hydroxylgruppe deuterierte Form zeigen. Es konnte auch bei Adsorption eine erhöhte Leitfähigkeit nachgewiesen werden, jedoch lagen die Widerstandswerte noch im Bereich von $10^{15} \Omega$. Dies ist dieselbe Größenordnung, die Levy und Folman (55) für das System SiO_2/CH_3OH gefunden hatten. Die Werte liegen jedoch an der oberen Meßgrenze der verwendeten Apparatur, wo die Fehler größer sind als der zu erwartende Unterschied der Leitfähigkeiten von $R(H_9)OH$ bzw. $R(H_9)OD$. Der Grund für diesen hohen Widerstand dürfte die niedrige Beweglichkeit der Anionen und die gehinderte Reorientierung der adsorbierten Alkoholmoleküle sein. Es ist aber zu vermuten, daß auch hier der Anstieg der Leitfähigkeit durch eine erhöhte Anzahl von beweglichen Protonen zustande kommt.

4.6. Dielektrische Verlustmessungen

Die dielektrische Untersuchung des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$ sollte zunächst dazu dienen, die Widerstandsmessungen zu ergänzen. Im niederfrequenten Bereich war eine erhöhte Leitfähigkeit zu erwarten. Die Beschränkung des DK-Gerätes zu hohen Frequenzen hin machte die Messung der dielektrischen Relaxationszeit nur für tiefe Temperaturen möglich (5). Wie im Kapitel 3.6.2 erwähnt wurde, ist die Darstellung der Dielektrizitätskonstanten ϵ in Abhängigkeit von der Frequenz und der Belegung nicht sinnvoll, da ihre jeweiligen sehr geringen Änderungen $\Delta\epsilon$ innerhalb der Fehlergrenzen des Meßgerätes liegen.

4.6.1 Grundlagen

Die Polarisierbarkeit, die nach der Formel von Clausius-Mossotti die Dielektrizitätskonstante bestimmt, läßt sich gewöhnlich in drei Teile aufspalten (57): die Orientierungs-, Atom- und Elektronenpolarisation in den Frequenzbereichen bis 10^{10} , 10^{13} und 10^{16} Hz. Hierbei kommt es zur Überlagerung der einzelnen Anteile bei den niedrigeren Frequenzen. Trotzdem sollte im untersuchten Bereich bis zu $3 \cdot 10^5$ Hz hauptsächlich die Orientierungspolarisation auftreten, während drei verschiedenartige Verlustprozesse möglich sind. Dies sind, grob nach steigender Frequenz geordnet, die Leitfähigkeit, die Maxwell-Wagner-Verluste und die dipolare Absorption (58). Diese drei Beiträge zu separieren bereitet meist größere Schwierigkeiten.

Dazu werden, soweit bekannt, die leichter zu bestimmenden Anteile der Leitfähigkeit und der dipolaren Absorption vom Gesamtverlust abgezogen.

Die Leitfähigkeitsverluste ergeben sich aus der Wanderung der Ionen zu den Elektroden während der zur Verfügung stehenden Zeit $t = 1/\omega$ (ω : Erregerfrequenz). Daher werden diese Verluste mit abnehmender Frequenz größer.

Die dipolare Absorption dagegen wird durch die Orientierung der Moleküle im jeweiligen Feld beschrieben. Im einfachsten Fall (59) haben die Moleküle zwei Gleichgewichtslagen mit entgegengesetzten Dipolrichtungen. Bei Abwesenheit eines Feldes ist mindestens die Aktivierungsenergie H notwendig, um das Molekül aus der einen in die andere Lage zu bringen.

Dipolmoleküle, die sich während der Zeit τ_a im adsorbierten Zustand befinden, können sich jedoch wegen der Kräfte, die durch die Oberfläche auf sie wirken, nicht oder nur in sehr beschränktem Umfang im elektrischen Feld einstellen (60). Sie sind dazu nur während eines Platzwechsels in der Lage.

Gilt bezüglich der angelegten Frequenz ω : $\tau_a < 1/\omega$, so ist die Wahrscheinlichkeit aufgrund der kurzen Adsorptionsdauer groß, daß alle Moleküle während ihres Platzwechsels mindestens einmal durch das schnell oszillierende Feld ausgerichtet werden.

Kommt $1/\omega$ in die Größenordnung von τ_a , so machen sich Dispersions- und Absorptionserscheinungen bemerkbar. Das Absorptionsmaximum tritt auf bei:

$$\tau_a = 1/\omega \quad [7]$$

Ist $\tau_a > 1/\omega$, so finden innerhalb einer Periode nur wenige, meßtechnisch nicht erfaßbare Platzwechsel der adsorbierten Dipolmoleküle statt.

Für die Abhängigkeit der Adsorptionsdauer von der absoluten Temperatur T und der Aktivierungsenergie H gilt nach Frenkel (61) die Beziehung:

$$\tau_a = \tau_0 \cdot \exp \{ +H/RT \} \quad [8]$$

wobei $1/\tau_0$ die Frequenz ist, mit der ein Molekül im adsorbierten Zustand senkrecht zur Oberfläche schwingt. Sie liegt in der Größenordnung von $10^{12} - 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ (60).

Da die Adsorptionszeit τ_a mit sinkender Temperatur zunimmt, wird sich das Absorptionsmaximum damit zu niederen Frequenzen verschieben.

Die Maxwell-Wagner-Verluste treten durch Streuung an Grenzflächen in nicht homogenen Stoffen auf.

Für die theoretische Behandlung dieses Effektes nahm Wagner (62) kugelförmige Teilchen (Phase 2) in geringer Anzahl an, die in einem anderen Medium (Phase 1) gleichmäßig verteilt sind. Unter diesen Voraussetzungen berechnete er die dielektrischen Konstanten ϵ' und ϵ'' , die dieselbe Frequenzabhängigkeit wie die entsprechenden Gleichungen von Debye aufweisen.

$$\epsilon' = \epsilon'_r \left(1 + \frac{S}{1 + \omega^2 T^2}\right) \quad [9]$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon'_r S \omega T}{1 + \omega^2 T^2} \quad [10]$$

mit

$$S = \frac{9\gamma\epsilon'_1}{2\epsilon'_1 + \epsilon'_2}, \quad \epsilon'_r = \epsilon'_1 \left\{1 + \frac{3\gamma(\epsilon'_2 - \epsilon'_1)}{2\epsilon'_1 + \epsilon'_2}\right\}$$

und

$$T = \frac{2\epsilon'_1 + \epsilon'_2}{4\pi \cdot 90 \cdot 10^{10} \epsilon_2}$$

wobei ϵ_2 die Leitfähigkeit und γ der Volumenanteil der Phase 2 und ϵ'_1 und ϵ'_2 die Dielektrizitätskonstanten der beiden Phasen sind.

Um diejenige Frequenz zu erhalten, an der das Verlustmaximum auftritt, wird gesetzt $d\epsilon''/d\omega = 0$. Daraus ergibt sich:

$$\omega = (4\pi \cdot 90 \cdot 10^{10} \cdot \epsilon_2) / (2 \cdot \epsilon'_1 + \epsilon'_2) \quad [11]$$

Bei Raumtemperatur mit $\epsilon'_1 = 4,0$, $\epsilon'_2 = 1,95$ und $\epsilon_2 = 9,5 \cdot 10^{-9} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ berechnet man eine Frequenz von $1,7 \cdot 10^3$ Hz.

Die beobachtete Resonanzfrequenz für $T = 189$ K liegt dagegen bei $5 \cdot 10^4$ Hz (Abbildung 32), was mit Hilfe von Gleichung 8 ($\tau_0 = 10^{-13}$ sec, $H = 6,5$ kcal/Mol) für Raumtemperatur eine Frequenz von $\nu = 3,1 \cdot 10^7$ Hz ergibt. Dies ist ein Unterschied von knapp vier Größenordnungen.

Da die Maxima der Maxwell-Wagner-Verluste außerdem keine so ausgeprägt temperaturabhängigen Frequenzverschiebungen zeigen sollten (63, 3), wie sie hier auftreten, so muß angenommen werden, daß diese Art von Verlusten keinen wesentlichen Beitrag liefert.

Die Energieabsorption wird meist durch den Tangens des Verlustwinkels δ ausgedrückt. Der Winkel δ beschreibt die Phasendifferenz, die sich bei vorhandener Dämpfung zwischen den wechselwirkenden Systemen ergibt. Dabei kann z.B. die Ausrichtung der Dipole eine Phasenverschiebung bezüglich des angelegten Feldes aufweisen.

4.6.2 Ergebnisse

Der Tangens des Verlustwinkels δ des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$ bei 348 K ist in Abbildung 31 für verschiedene Bedeckungsgrade gegen die Frequenz aufgetragen. Die bei 773 K ausgeheizte Probe ohne Adsorbat zeigt einen nahezu konstanten Verlust von $\tan \delta = 25 \cdot 10^{-4}$.

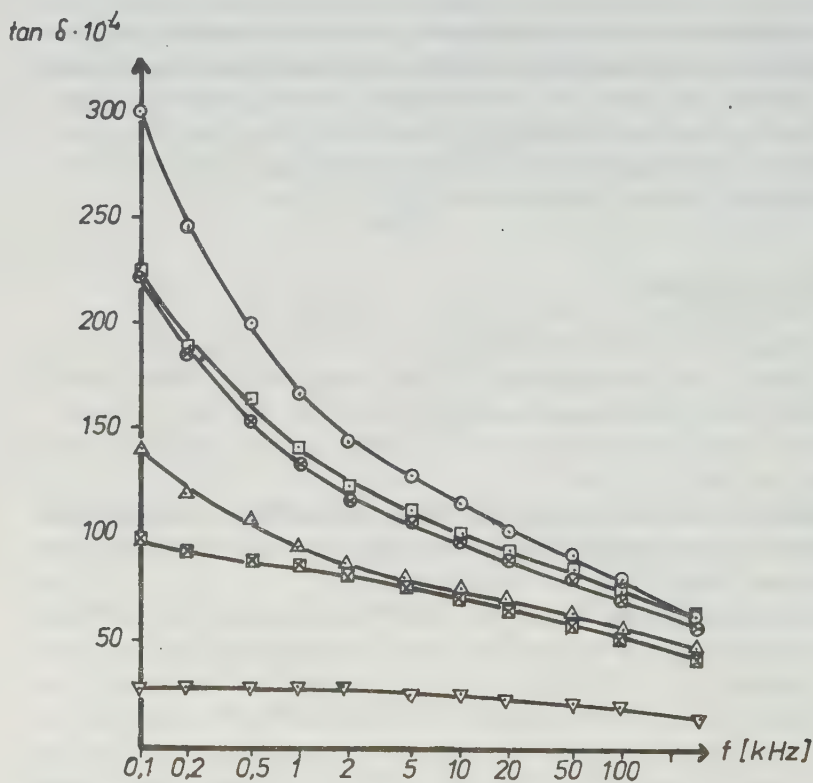
Dies kann zum Teil durch die Atompolarisation hervorgerufen werden. Dabei verursacht die Verschiebung der im Gitter vorhandenen Ionen eine Energieabsorption.

Eine anschließende Adsorption von $\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$ bei den Partialdrücken $p \ll 0,1$, $\approx 0,1$ und 9,6 Torr bewirkt zu niedrigen Frequenzen hin einen sehr steilen Anstieg der Verluste. Dieser ist bei hohen Belegungen am ausgeprägtesten. Ein ähnliches Verhalten bei Natrium- und Calciummontmorilloniten hatten Freyman und Soutif (63) als Leitfähigkeitsverluste durch freie Ladungsträger gedeutet.

Bei den Ladungsträgern im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$ dürfte es sich um die postulierten, beweglichen Protonen handeln.

Im gesamten meßbaren Frequenzbereich wurde $\tan \delta$ von den Leitfähigkeitsverlusten geprägt. Bei dieser Meßtemperatur (348 K) konnte somit keine Dipolabsorption beobachtet werden.

Abbildung 31



$\text{Al}_2\text{O}_3(773 \text{ K})/\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$: Messung des Tangens des Verlustwinkels δ bei $T = 348 \text{ K}$ in Abhängigkeit von der Frequenz und des Alkoholpartialdruckes; ▽: Al_2O_3 ; △: $p < 0,1 \text{ Torr}$ $\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$; □: $0,1 \text{ Torr}$; ○: $9,6 \text{ Torr}$; ⊠: 8 Torr nach 16 Std. ⊠: nach Desorption

Läßt man den Alkohol eine längere Zeit (16 Std.) bei hohem Partialdruck auf die Oberfläche einwirken (Abbildung 31), so ergibt sich anschließend eine deutliche Verringerung der Verluste. Dies muß der schon erwähnten, langsamen Chemisorption zugeschrieben werden, bei der durch die Bildung von Carboxylatanionen eine größere Anzahl von Adsorbatmolekülen in ihrer Beweglichkeit, bzw. ihrer Orientierungsmöglichkeit, eingeschränkt wird.

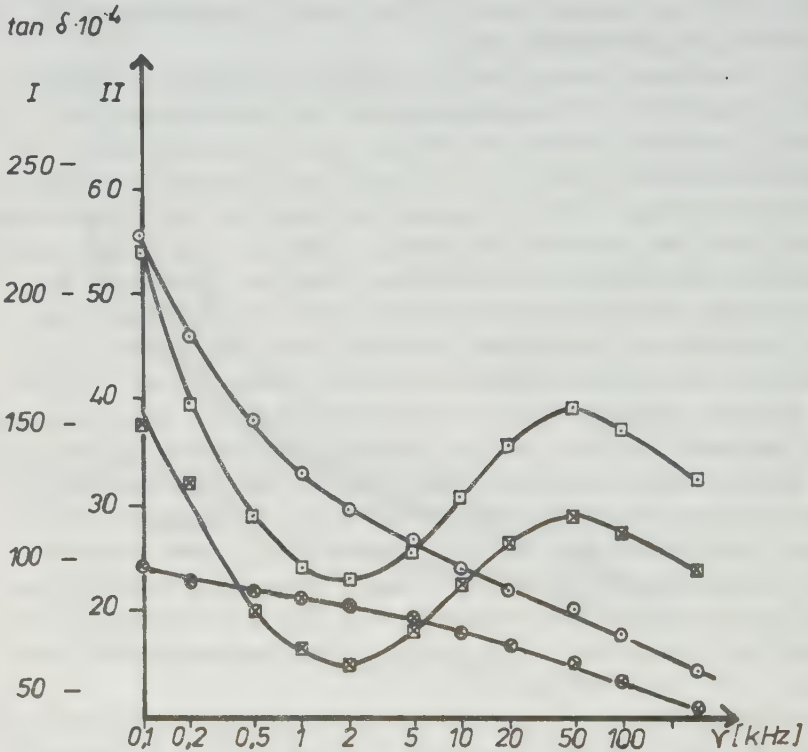
Folgt dann eine Desorption, so nehmen hauptsächlich die niederfrequenten Leitfähigkeitsverluste ab. Die Desorptionskurve liegt bei höheren Frequenzen auf derjenigen Kurve mit einem Partialdruck von $p \ll 0,1$ Torr, hat aber bei niederen Frequenzen einen viel geringeren Anstieg. Aus der Desorptionskurve kann man ablesen, daß rund $2/3$ der durch das Adsorbat verursachten Leitfähigkeitsverluste auf die reversibel adsorbierten Moleküle zurückzuführen sind. Trotzdem bewirken die irreversibel gebundenen Moleküle noch eine Erhöhung der Verluste des ursprünglichen Adsorbens um den Faktor 4.

Zu höheren Frequenzen hin, wo die Leitfähigkeit keinen großen Beitrag mehr liefert, ist ein starker Verlustanstieg nur bis zu einem Partialdruck von knapp $0,1$ Torr zu bemerken. Das heißt jedoch, diese von den irreversibel adsorbierten Molekülen hervorgerufenen Verluste werden durch einen anderen Verlustmechanismus bestimmt. Es kann angenommen werden, daß der Verlustwinkel zum kleineren Teil durch Leitfähigkeitsverluste und zum anderen Teil durch Dipolabsorption beeinflusst wird.

Wie aus Gleichung 8 ersichtlich ist, wird die Adsorptionsdauer τ_a bei niedriger Temperatur größer, und damit verschieben sich die Absorptionsmaxima bei $\tau_a = 1/\omega$ zu kleineren Frequenzen.

Daher wurde die Probe nach Adsorption des Alkohols bei 348 K auf 189 K abgekühlt und anschließend $\tan\delta$ gemessen. In Abbildung 32 sind die Werte von $\tan\delta$ für die beiden Temperaturen 348 und 189 K in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen.

Abbildung 32



$Al_2O_3(773\text{ K})/H(H_2O)OH$: Verlust $\tan \delta$ bei zwei verschiedenen Probertemperaturen

Ordinate I (348 K) : ○ 8 Torr H_2O nach 16 Std.
● nach Desorption

Ordinate II (773 K) : ○ 8 Torr; ● nach Desorption

Es wird je eine Messung mit einem Partialdruck von 8 Torr und eine nach Desorption des Alkohols (Desorptionstemperatur 348 K) dargestellt.

Bei 189 K tritt ein ausgeprägtes Resonanzmaximum bei $\nu = 5 \cdot 10^4$ Hz auf, dessen Intensität nach einer Desorption kaum abnimmt.

Für eine Meßtemperatur von 348 K wurde aus Gleichung 8 eine Resonanzfrequenz von $1,4 \cdot 10^8$ Hz errechnet. Diese Verschiebung um gut 3 Zehnerpotenzen wirkt sich auch auf die Werte von $\tan \delta$ aus. Sie sind bei 189 K deutlich kleiner. Sie geben aber ziemlich genau die Verluste an, die die Hochtemperaturkurve (348 K) bei der tausendfachen Frequenz (100 kHz) hat. Die Verluste sind bei vergleichbaren Temperaturen und Belegungsgraden um rund einen Faktor 10 größer als bei den von Stählin untersuchten Systemen $\text{SiO}_2/\text{Alkohol}$. Diese höheren Verluste machen deutlich, daß im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{-OH}$ eine weitaus größere Anzahl von polarisierten Molekülen dem Wechselfeld Energie entnimmt, bzw. bei $\tau_a = 1/\omega$ in Resonanz treten kann.

4.6.3 Zusammenfassung

Die Hauptanteile der im untersuchten Bereich wirkenden Verlustmechanismen sind für tiefe Frequenzen die Leitfähigkeit, hervorgerufen durch Protonen bzw. Ionen und für hohe Frequenzen die dipolare Absorption.

Für letztere sind hauptsächlich die irreversibel gebundenen, polarisierten Moleküle verantwortlich. Dies ist zunächst aus Abbildung 32 ersichtlich. Bei einer Temperatur von 189 K nimmt die Intensität des Absorptionsmaximums nach einer Desorption nicht ab. Das heißt jedoch, die reversibel adsorbierten Moleküle liefern keinen wesentlichen Beitrag zur Dipolabsorption. Sie bewirken nur ein Anheben der gesamten Kurve, was das Auftreten von erhöhter Leitfähigkeit anzeigen kann.

Ein zweiter Hinweis hierfür kann, wie schon erwähnt, aus Abbildung 31 gewonnen werden. Bei Frequenzen oberhalb von 50 kHz ist die Leitfähigkeit gering und die Werte von $\tan \delta$ werden hauptsächlich durch den Verlustmechanismus der irreversibel adsorbierten Moleküle bestimmt.

In Kapitel 4.6.1 wurde jedoch erwähnt, daß sehr fest gebundene Moleküle keinen wesentlichen Beitrag zur Dipolabsorption liefern sollten. Wie dieser Widerspruch aufzulösen ist, soll anhand eines Modells und mit Hilfe der NMR-Messungen in Kapitel 5.3 gezeigt werden.

Mit der Gleichung 8 und mit $\tau_0 = 10^{-12}$, 10^{-13} bzw. 10^{-14} sec kann die Aktivierungsenergie H zu 5,7, 6,5 bzw. 7,4 kcal/Mol berechnet werden.

Die Werte für H und $\tau_a (= 3,2 \cdot 10^{-6}$ sec) haben hier dieselbe Größenordnung wie diejenigen der NMR-Ergebnisse, die anschließend diskutiert werden sollen.

4.7 Magnetische Kernresonanzmessungen

Einen weiteren Aufschluß über das dynamische Verhalten der an der Al_2O_3 -Oberfläche adsorbierten Alkoholmoleküle sollen die NMR-Messungen geben. Es wird ein näherer Hinweis über die Beweglichkeit der Protonen und den Protonenaustausch zwischen adsorbierter und Festkörperphase erwartet.

4.7.1 Linienform

Zunächst wurde vom System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{D}_9)\text{-OH}$ das fouriertransformierte Signal des FID (Free Induction Decay) bei veränderlicher Temperatur untersucht. Ausgehend von Zimmertemperatur, zeigt dieses bei einer Abkühlung bis zu 230 K eine Linienbreite von rund 8 kHz, die sich in diesem Bereich als temperaturunabhängig erweist. Derouane et al. berichteten für eine Anzahl verschiedener Aluminiumoxide Linienbreiten zwischen 4 und 17 kHz (65).

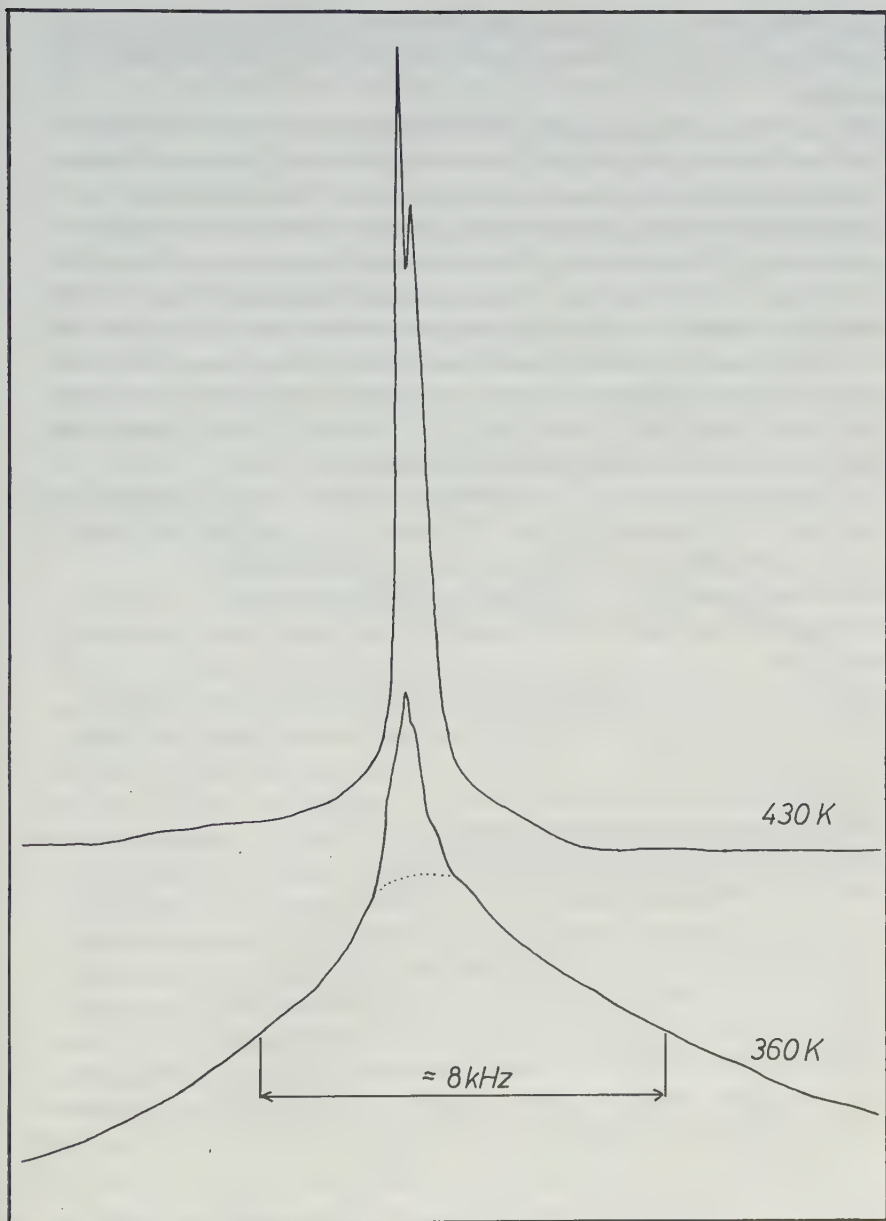


Abbildung 33: Al_2O_3 (773)/ $\text{R}(\text{D}_9)\text{OH}$ Linienform der NMR-Signale

Dieses recht breite Signal enthält offensichtlich die Alkohol- und auch die Al_2O_3 -Hydroxylprotonen, die hier nicht aufgelöst werden.

Während des Aufheizens der Probe bildet sich schon ab 310 K auf dem breiten Signal ein zweites, schmales aus. Die Intensität des letzteren nimmt mit steigender Temperatur auf Kosten des ersten zu. Das schmale Signal, das bei 360 K in Abbildung 33 dargestellt ist, hat eine Linienbreite von 1 kHz. Nach einer Abkühlung auf Zimmertemperatur nahm die Halbwertsbreite im Laufe von einigen Stunden wieder zu, und es stellte sich die ursprüngliche Signalform wieder ein. Diese Reversibilität verschlechterte sich nach oftmaligem Aufheizen der Probe. Trotz Abkühlung blieb dann das schmale Signal, jedoch mit wesentlich geringerer Intensität, erhalten.

Die Verkleinerung der Linienbreite bei Erwärmung der Probe deutet auf Alkoholmoleküle oder Protonen hin, die auf der Oberfläche eine größere Beweglichkeit erhalten haben.

Wird das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{D}_9)\text{-OH}$ auf 430 K erhitzt, so bleibt die Linienform wie in Abbildung 33 auch nach einer Abkühlung erhalten.

Außerdem zeigt das schmale Signal eine Aufspaltung in zwei Peaks, die 270 Hz voneinander getrennt sind. Dies ist etwas mehr als der Abstand der Methyl- und Methylenprotonenresonanz. Es gibt zwei Möglichkeiten, dieses Ergebnis zu deuten. Bei erhöhter Temperatur könnte einerseits ein Deuteriumaustausch der Alkylgruppe stattfinden, oder es handelt sich hier um eine chemische Reaktion, bei der als Produkt u. a. H_2O gebildet wird (66). Letzteres wird von der Tatsache unterstützt, daß die Frequenzverschiebung der Wasser- und Alkoholprotonen in Lösung in der Größenordnung des beobachteten Peakabstandes liegt. Außerdem zeigt das zusätzlich entstandene Signal ziemlich genau an der Stelle eine Resonanz wie die Protonen des destillierten Wassers. Bemerkenswert ist, daß auch das schmale Signal der nicht überheizten Probe erst bei 200 K an Intensität

abnimmt und bei 184 K abgebaut ist. Ähnliches wurde jedoch an Boehmit(en) mit Defektgitter (67) beobachtet. Man stellte ein "Ausfrieren" des Wassers erst unterhalb von 125 K fest.

Trotzdem ist eine Protonierung der Alkylgruppen nicht auszuschließen.

Um eine theoretische Aussage über Form und Linienbreite des Resonanzsignals zu erhalten, ist es interessant zu berechnen, welche Größe das lokale Feld des ^{27}Al -Kerns hat, das in der Entfernung r auf das Proton wirkt.

Winkler (68) nahm nämlich an, daß die longitudinale Relaxation durch paramagnetische Verunreinigungen, die transversale Relaxation aber durch dipolare Wechselwirkungen (hier Al - H) bestimmt wird.

Das zweite Moment einer Absorptionslinie für eine polykristalline Substanz ist (42, 69)

$$S_2 = \frac{3}{5} \cdot \frac{1}{N} \cdot \gamma_o^2 \cdot \hbar^2 \cdot I(I+1) \sum_i \sum_j r_{ij}^{-6} + \frac{4}{15} \cdot \frac{1}{N} \cdot \gamma_s^2 \cdot \hbar^2 \cdot S(S+1) \sum_i \sum_k r_{ik}^{-6} \quad [12]$$

wobei r_{ij} der zwischenatomare Protonenabstand, N die Anzahl derjenigen Protonen, die in magnetische Wechselwirkung treten, und r_{ik} der Abstand zwischen Protonen und Aluminiumkernen ist. γ_o und γ_s sind die gyromagnetischen Verhältnisse der Spins I (Proton) und S (Aluminium).

In Frequenzeinheiten (Hz) ist das zweite Moment S_2 (ν) gleich $(\gamma_o^2/4\pi^2) \cdot S_2$ (Gauss) und die Linienbreite kann durch $\sqrt{S_2(\nu)}$ angenähert werden (70).

Im Strukturmodell, das eine Adsorption der Alkoholmoleküle am unvollständig koordinierten Al^{3+} -Ion vorsieht, ist die Al-H-Distanz viel kleiner als die H-H-Distanz ($\approx 7 \text{ \AA}$, siehe Kapitel 4.7.3). Daher sollte die Al-H-Wechselwirkung den wichtigsten Beitrag liefern.

Die Protonen unter dem direkten Einfluß der Fe^{3+} -Ionen hingegen sollten eine Resonanzfrequenz haben, die sehr stark verschoben ist und daher nicht zum untersuchten Signal beiträgt. Außerdem ist die Anzahl der paramagnetischen Zentren recht klein. Auf diese Weise ist der Gesamtbeitrag derjenigen Pro-

tonen vernachlässigbar, die von diesen Zentren beeinflusst werden und auch noch außerhalb der direkten Einflusssphäre mit dem angenäherten Radius $\mu_p / \sqrt{S_2}$ (71) liegen. Dabei ist μ_p das paramagnetische Moment, das sich durch Mittelung über den schnellen Orientierungsprozeß des Kerns ergibt.

Es sollte also die beobachtete Linienbreite vergleichbar mit derjenigen sein, die aus der Proton-Aluminium-Wechselwirkung berechnet werden kann (8). Die Berechnung erfolgt über das zweite Moment:

$$S_2 = 4/15 \cdot \gamma_s^2 \cdot \hbar^2 \cdot S(S+1) \cdot r^{-6} \quad [13]$$

wobei r der Al-H-Abstand ist, vorausgesetzt, daß keine bewegungsbedingte Linienverschmälerung vorliegt. Wenn alle Al-H-Vektoren, die bezüglich der Magnetfeldrichtung statistisch verteilt sind, sich um Rotationsachsen drehen, so ergibt sich:

$$S_2 = 1/15 \cdot \gamma_s^2 \cdot \hbar^2 \cdot S(S+1) (3 \cos^2 \varphi - 1)^2 \cdot r^{-6} \quad [14]$$

wobei φ der Winkel zwischen dem Al-H-Vektor und der Rotationsachse ist.

Benützt man für den Abstand $r = 2,1 \text{ \AA}$, was ein angenäherter Wert für das in Kapitel 5 verwendete Adsorptionsmodell ist, so ergibt sich für das zweite Moment $S_2 = 2,68 \cdot 10^7 (\text{Hz}^2)$ und damit, bei Fehlen einer bewegungsbedingten Linienverschmälerung, eine Linienbreite von 5,2 kHz.

Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß das (breite) Signal, das von Zimmertemperatur bis zu 230 K eine Halbwertsbreite von 8 kHz zeigt, hauptsächlich durch den Beitrag der Al-H-Wechselwirkung geprägt wird.

4.7.2 ^{27}Al -Resonanz

Die longitudinale ^{27}Al -Relaxationszeit wurde bei Raumtemperatur gemessen. Nach einer Delayzeit von 20 μs wurde ein exponentieller Abfall mit $T_1 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ sec}$ beobachtet. Eventuell ist dieser langen Relaxationszeit eine kürzere überlagert. Sie kann in der Größenordnung von einigen Mikrosekunden liegen, was jedoch ihre exakte Messung unmöglich

machte. Die Linienbreite des ^{27}Al -Signals ist in der Größenordnung von 10 kHz. Das bedeutet $T_1 \approx T_2$. Obwohl T_1 hier kürzer ist als im Y-Zeolith (10^{-2} sec, (71)), sollte die longitudinale Relaxationszeit der Protonenresonanz nicht sehr von den Aluminiumkernen beeinflusst werden. Dies kann leicht überprüft werden, indem man ein theoretisches T_1 mit Hilfe der Gleichung 17 errechnet. Dies ergibt eine viel zu lange longitudinale Relaxationszeit von rund 10^4 sec, wenn eine Al-H-Distanz von 2,1 Å verwendet wird.

4.7.3 Relaxationszeiten des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{D}_9)\text{-OH}$

Vornehmlich die Protonenresonanz des an der Aluminiumoxidoberfläche adsorbierten Alkohols $\text{R}(\text{D}_9)\text{-OH}$ sollte Auskunft geben über die Adsorptionsstruktur und vor allem über die Beweglichkeit der Protonen.

Abbildung 34 zeigt die longitudinale Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Resonanzfrequenz bei einem Bedeckungsgrad von $\theta = 1$.

T_1 ist bei niederen Temperaturen konstant und nimmt oberhalb von rund 290 K rasch ab. Im Bereich der konstanten Spin-Gitter-Relaxationszeit ist T_1 proportional der Resonanzfrequenz, während sie oberhalb 290 K proportional zur Quadratwurzel der Frequenz ist, wie man in Abbildung 35 sehen kann.

Die longitudinale Relaxationszeit des Aluminiumoxids ohne Alkohol dagegen ist etwas größer (≈ 4 sec), bis 460 K nahezu temperaturunabhängig und proportional zur Frequenz.

Eine Variation des Bedeckungsgrades von $\theta = 0,3$ bis $\theta = 1,0$ ist in Abbildung 36 dargestellt. Man sieht, daß bei niedrigem Bedeckungsgrad die Abnahme der Relaxationszeit erst bei höheren Temperaturen (300 K) einsetzt.

Wenn im Bereich der steilen Abnahme T_1 hauptsächlich durch die Bewegung derjenigen Protonen verursacht wird, die von einem anderen Spin S (z.B. Aluminium- oder auch Elektronenspin

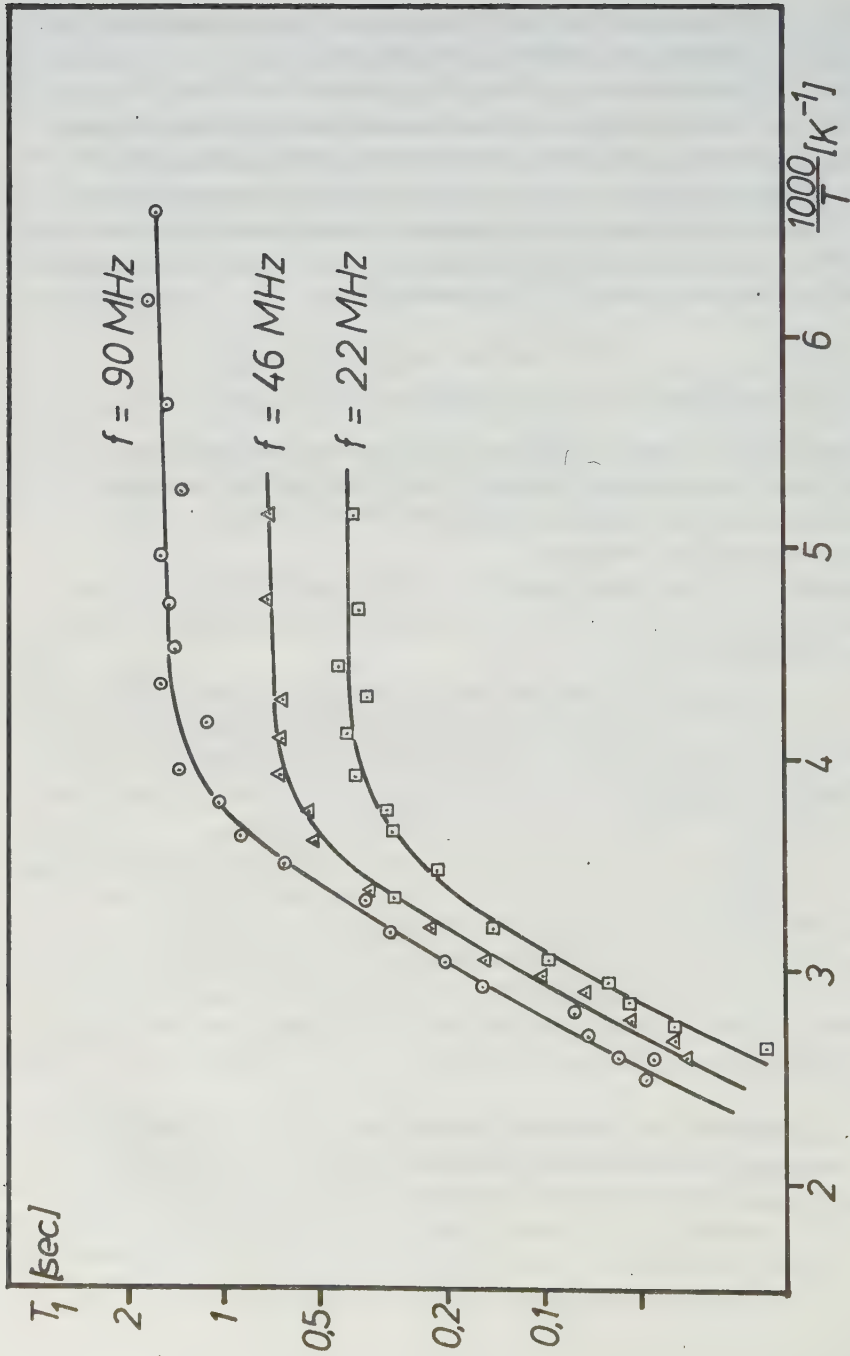


Abbildung 34: $\text{Al}_2\text{O}_3(773)/\text{B}(\text{D}_9)\text{OH}$: longitudinale Relaxationszeit T_1 in Abhängigkeit der Temperatur T und der Resonanzfrequenz f (Bedeckungsgrad $\theta = 1,0$)

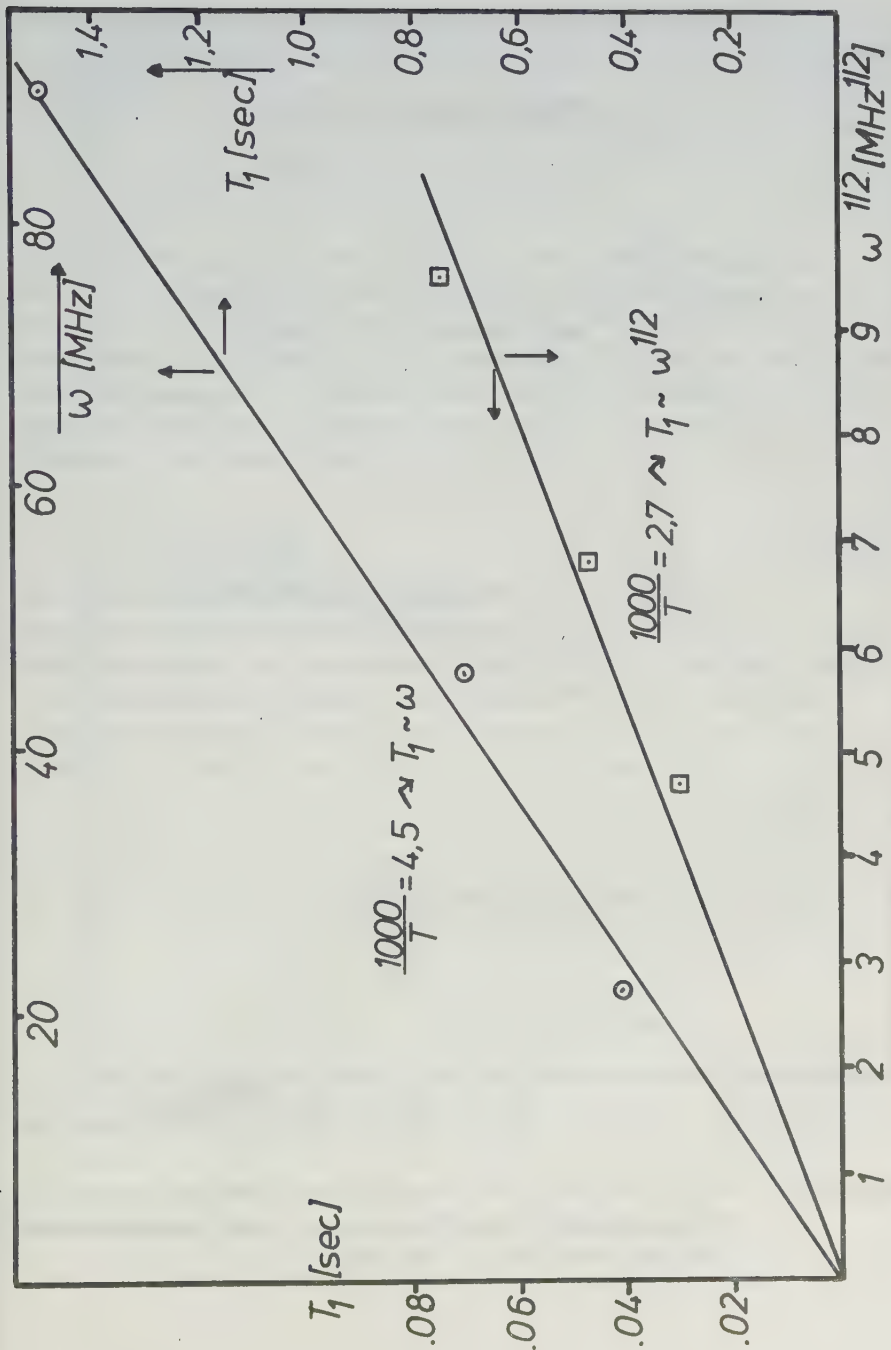


Abbildung 35: longitudinale Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz ω im Hoch- und im Tieftemperaturbereich

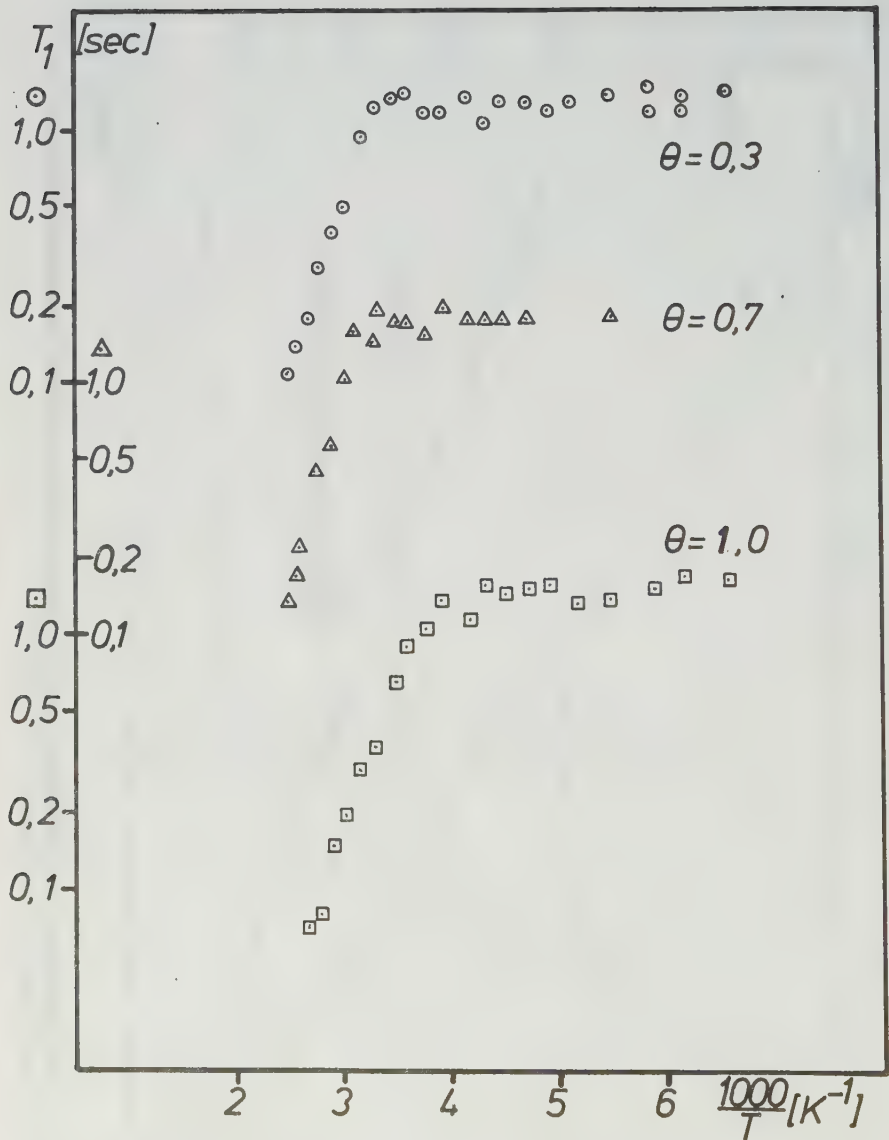


Abbildung 36: $Al_2O_3(773)/R(D_9)OH$: longitudinale Relaxationszeit T_1 in Abhängigkeit von Temperatur T und Bedeckungsgrad θ (Resonanzfrequenz $\omega = 90$ MHz)

einer paramagnetischen Verunreinigung) im Abstand r beeinflusst werden, so würde man folgende Gleichung erwarten (72)

$$T_1^{-1} = \gamma_o^2 \cdot \gamma_s^2 \cdot \hbar^2 \cdot S(S+1) \left\{ \frac{1}{12} J^{(0)}(\omega_o - \omega_s) + \left(\frac{3}{2}\right) J^{(1)}(\omega_o) + \left(\frac{3}{4}\right) J^{(2)}(\omega_o + \omega_s) \right\} \quad [15]$$

wobei ω_o und ω_s die Resonanzfrequenz des Protonenspins und des Spins S bedeuten. $J^{(0)}$, $J^{(1)}$ und $J^{(2)}$ sind die spektralen Dichten.

Nach Gleichung 15 sollte T_1 proportional dem Quadrat der Resonanzfrequenz sein. Dies ist ersichtlich, wenn gilt: $\omega_o \tau_c \gg 1$. Dann ist in obiger Gleichung $J^{(1)}$ das ausschlaggebende Glied, wobei (41)

$$J^{(1)} = \frac{2}{15} \cdot \frac{1}{r^6} \cdot 2\tau_c / (1 + \omega_o^2 \cdot \tau_c^2) \quad [16]$$

und τ_c die Korrelationszeit ist.

Im Tieftemperaturbereich jedoch ist τ_c lang im Verhältnis zur Relaxationszeit des paramagnetischen Spins und eventuell auch des ^{27}Al -Kerns (71). Daher sollte die dipolare Proton-Spin S -Wechselwirkung hauptsächlich durch den Relaxationsprozeß dieses Spins beeinflusst werden. Setzt man daher $\tau_c = T_{1S} \approx T_{2S}$ (T_{1S} , T_{2S} : Relaxationszeiten des Spins S), so ergibt sich folgende Gleichung:

$$T_1^{-1} = \frac{2}{15} S(S+1) \frac{\gamma_o^2 \gamma_s^2 \hbar^2}{r^6} \left\{ \frac{T_{2S}}{1 + (\omega_s + \omega_o)^2 T_{2S}^2} + \frac{3 T_{1S}}{1 + \omega_o^2 T_{1S}^2} + \frac{6 T_{2S}}{1 + (\omega_s - \omega_o)^2 T_{2S}^2} \right\} \quad [17]$$

Von größtem Einfluß ist wieder das zweite Glied (da $\omega_s \gg \omega_o$!), und somit ist T_1 proportional zu ω_o^2 .

In keinem Fall wurde jedoch eine quadratische Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz gefunden. Daher war es nötig, ein anderes Modell für das folgende, schon oben erwähnte Verhalten der Spin-Gitterrelaxationszeit T_1 zu finden:

für $T \leq 300$ K gilt: $T_1 \sim \omega_0$

für $T \geq 300$ K gilt: $T_1 \sim \sqrt{\omega_0}$

Findet die Relaxation unter dem Einfluß von paramagnetischen Zentren statt, so gibt es nach Lowe und Tse (73) drei verschiedene Möglichkeiten, wie T_1 von der Frequenz ω_0 abhängt. Unter der Bedingung $\omega_0 \cdot T_{1e} \gg 1$, wobei T_{1e} die paramagnetische, longitudinale Relaxationszeit ist, kann T_1 (H) (Protonenrelaxationszeit) proportional sein zu ω_0^2 , $\sqrt{\omega_0}$ oder ω_0 . Diese Abhängigkeiten charakterisieren die Fälle der sogenannten schnellen, der eingeschränkten und der verschwindenden Spindiffusion. Die schnelle Spindiffusion tritt ein, wenn "die Zeemannenergie schneller zum paramagnetischen Zentrum wandern kann, als das paramagnetische Ion sie an das Gitter abzugeben in der Lage ist". (74)

Die Relaxationszeit hängt also vollständig davon ab, wie schnell das paramagnetische Zentrum Energie absorbieren kann. Ebenso wichtig ist, wie schnell die Energie von den relaxierenden Spins zu den paramagnetischen Zentren transportiert wird. Dieser Transport wird durch einen "Flip-Flop-Mechanismus" beschrieben. Dabei wird angenommen, daß die Spins während dieses Vorganges eine feste Position im Festkörper einnehmen und die Energie durch folgenden Umklappvorgang übertragen wird: $\uparrow \downarrow \rightarrow \downarrow \uparrow$

Für den Spindiffusionskoeffizienten D (75) gilt die Beziehung:

$$D = \frac{a^2}{50 T_2(H)} \quad [18]$$

wobei a der Proton-Proton-Abstand und T_2 (H) die transversale Relaxationszeit der dipolaren Proton-Proton-Wechselwirkung ist.

Weiterhin wird ein Kugelradius b definiert, der seinen Ursprung im jeweiligen paramagnetischen Zentrum haben soll. Im Abstand $r = b$ ist das starke magnetische Feld des paramagnetischen Zentrums auf die Größenordnung desjenigen lokalen Feldes H_1 abgefallen, das durch benachbarte Protonen verursacht wird. Innerhalb des Kugelvolumens mit dem Radius b ist die Wechselwirkung zwischen den Protonen und dem paramagnetischen Zentrum so stark, daß selbst benachbarte Protonen bei verschiedener Frequenz in Resonanz treten. Dies macht jedoch eine Spinenergiediffusion unmöglich, und es gilt in diesem Bereich: $D = 0$.

Dagegen besitzt die Diffusionskonstante außerhalb der Kugel einen konstanten Wert. Der Kugelradius b wird definiert zu:

$$b = (3a\bar{\mu}_p/H_1)^{1/4} \quad [19]$$

wobei für $\bar{\mu}_p$ gilt:

$$\bar{\mu}_p = \mu^2 \cdot H_0 / 3kT \quad [20]$$

Erfolgt in einem Abstand vom paramagnetischen Zentrum, der größer als b ist, die Kernrelaxation nach dem Mechanismus der eingeschränkten Spindiffusion, so gilt nach Lowe und Tse:

$$T_1^{-1} = 8/3 \cdot \pi N_p (\bar{C})^{1/4} D^{3/4} \{1 + 1,02 \cdot (\beta/R)\} \quad [21]$$

wobei N_p die Anzahl der paramagnetischen Zentren pro cm^3 ,

$$\bar{C} = 2/5 S(S+1) \gamma_o^2 \gamma_s^2 \hbar^2 \cdot \{T_{1e}/(1 + \omega_o^2 T_{1e}^2)\} \quad [22]$$

und $R = [3/(4\pi N_p)]^{1/3}$ ist.

Hierbei ist $2 \cdot R$ der mittlere Abstand der paramagnetischen Zentren.

Mit β wird außerdem ein zweiter Kugelradius eingeführt. Zu dessen Definition nimmt man an, daß die direkte Wechselwirkung eines Protons mit einem paramagnetischen Zentrum im Abstand r eine Korrelationszeit $\tau_1 = r^6/\bar{C}$ zur Folge hat. $\bar{C}$ ist hier der durch Gleichung 22 beschriebene Wert. Dagegen wird für den Transport der Spinenergie über dieselbe Strecke die Zeit $\tau_2 = r^2/D$ (D aus Gleichung 18) benötigt. Für $\tau_1 = \tau_2$ ergibt sich dann:

$$r = \beta = C^{1/4} D^{-1/4}. \quad [23]$$

Für $r < \beta$ überwiegt die direkte Relaxation mit dem paramagnetischen Zentrum und für $r > \beta$ der Mechanismus der Spineriediffusion.

Nimmt man eine homogene Verteilung der Fe^{3+} -Ionen im Festkörper an, so findet man im $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit 70 ppm Fe^{3+}

$$N_p = 2,8 \cdot 10^{18} \text{ Fe} \cdot \text{cm}^{-3}$$

und $R = 44 \text{ \AA}$.

Dieses Resultat ergab sich aus einer Dichte von $3,7 \text{ g/cm}^3$ und einer spezifischen Oberfläche von $1,65 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Unter der Annahme, daß das Oxid aus kugelförmigen Teilchen besteht, läßt sich ein Kugelradius von $49 \text{ \AA}$ berechnen (44).

Der Hydroxylgruppengehalt des Aluminiumoxids ohne Adsorbat beträgt $2,7 \cdot 10^{21} \text{ (OH/cm}^3\text{)}$, was ein Proton-Proton-Abstand $a = 7,18 \text{ \AA}$ bedeutet.

Das paramagnetische Moment μ_p ist das 5,9fache des Bohrschen Magnetons. In einem Feld von $21,44 \cdot 10^3 \text{ Gauss}$ (90 MHz) und bei einer Temperatur von 298 K ergibt sich damit nach Gleichung 20: $\mu_p = 5,13 \cdot 10^{-22} \text{ erg} \cdot \text{Gauss}^{-1}$.

Um b zu berechnen, muß das lokale Feld H_1 bekannt sein. Es kann jedoch nicht aus der Linienbreite abgelesen werden, da der Einfluß der ^{27}Al -Ionen zu groß ist. Dieselbe Schwierigkeit

ergibt sich bei der Bestimmung von $T_2(H)$ in Gleichung 18. Sie wurde wie folgt gelöst:

Der Proton-Proton-Beitrag zum zweiten Moment wurde unter der Annahme einer kubischen Kernverteilung berechnet. Mit den Gleichungen

$$S_2 = 3/5 \cdot \gamma_0^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_K 1/r_K^6 \quad [24]$$

$$H_1 = \sqrt{S_2} \text{ und} \quad [25]$$

$$T_2 = \sqrt{\pi/2S_2} \quad [26]$$

ergeben sich (15, 72) die Werte $H_1 = 0,15$ Gauss und $T_2 = 314 \mu\text{sec}$. Hierbei wurde berücksichtigt, daß nach van Vleck (76) gilt:

$$\sum_K 1/r_K^6 = \frac{8,5}{a^6} \quad [27]$$

Die beobachtete transversale Relaxationszeit betrug $20 \mu\text{sec}$. Es macht sich also eine starke Beeinflussung durch die Aluminiumkerne bemerkbar, was schon im Kapitel 4.7.1 bei der Diskussion der Linienbreite erwähnt wurde. Mit den oben berechneten Werten ergibt sich

$$D = 3,28 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{sec}^{-1} \text{ und } b = 16,5 \text{ \AA}.$$

C ist umgekehrt proportional zu T_{1e} , und T_{1e} betrug in ähnlichen Systemen wie z.B. beim Faujasit-H-Zeolith (71) zwischen 10^{-6} und 10^{-8} sec. Damit wurde C und β für diese beiden Extreme errechnet.

Das Ergebnis ist: $5,4 \text{ \AA} < \beta < 16,8 \text{ \AA}$.

Daraus folgt: $R > \beta \approx b$.

Der Zustand, der dadurch beschrieben wird, ist weniger charakteristisch als derjenige, den Lowe und Tse "eingeschränkte Spindiffusion" nannten und mit der Ungleichung $R > \beta > b$ beschrieben.

Für den Fall, daß $R \approx \beta > b$, wird die "verschwindende Spindiffusion" vorausgesagt. Die longitudinale Relaxationszeit errechnet sich dann aus Gleichung 28

$$T_1^{-1} = \lambda_0 \tau N_p^2 + \lambda (\tau D)^{1/2} (N_p)^{4/3} \quad [28]$$

Liegt eine einfach kubische Anordnung der paramagnetischen Zentren vor, so haben λ_0 und λ die Werte 3,1 und 61 (73). Gleichung 21 sagte aus, daß T_1 proportional der Quadratwurzel der Resonanzfrequenz ist, wogegen nach Gleichung 28 T_1 proportional ω_0 sein soll.

Tabelle 8 zeigt die longitudinalen Relaxationszeiten, die für $T_{1e} = 10^{-6}$ bzw. 10^{-8} aus den Gleichungen 21 und 28 errechnet wurden.

Tabelle 8: Theoretische T_1 -Werte bei Annahme einer homogenen Verteilung der paramagnetischen Zentren und der Protonen im Festkörper

	$T_{1e} = 10^{-8} \text{ sec}$	$T_{1e} = 10^{-6} \text{ sec}$
verschwindende Spindiffusion $T_1 \sim \omega_0$	0,45 sec	4,40 sec
eingeschränkte Spindiffusion $T_1 \sim \sqrt{\omega_0}$	0,56 sec	2,16 sec

Diese Werte haben dieselbe Größenordnung wie die Spin-Gitter-Relaxationszeiten, die für $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4 sec bei 298 K) und für den niedrigen Temperaturbereich bei Adsorption von $R(D_9)\text{-OH}$ (1,5 sec für $\theta = 1$) in einem Feld von 21,44 kG gemessen wurden. In diesen beiden Fällen ist T_1 eine lineare Funktion von ω_0 .

Im Bereich der eingeschränkten Spindiffusion ($T_1 \sim \sqrt{\omega_0}$) sind die theoretischen T_1 -Werte im Durchschnitt kleiner als im ersten Fall, was auch die Messungen ($T_1 = 0,05$ bis 1,5 sec) bestätigen.

Da sich T_{1e} mit der Temperatur nur wenig ändert, ergeben sich zwei Schwierigkeiten:

1. Wie kann die starke Temperaturabhängigkeit von T_1 erklärt werden und
2. Warum ändert sich der Relaxationsmechanismus bei Erhöhung der Temperatur?

Zunächst muß nochmals festgestellt werden, daß die longitudinale Relaxationszeit T_1 sowohl beim Aluminiumoxid ohne Adsorbat, wie auch im Tieftemperaturbereich nach der Alkoholadsorption eine Abhängigkeit von w_0 zeigt und somit beide Male der gleiche Relaxationsmechanismus vorliegt.

Das heißt jedoch, bei tiefen Temperaturen zeigen die Protonen der Oxidoberfläche und des Alkohols $R(D_9)\text{-OH}$ ein gleiches Verhalten, was nahelegt, diese Protonen in einem "Pool" zusammenzufassen. Wird die Anzahl der Protonen in diesem Pool (durch Adsorption) erhöht, so bewirken diese zusätzlichen Protonen nur eine Erniedrigung der longitudinalen Relaxationszeit. Obwohl die Oberflächenprotonendichte von 4,4 auf rund 7,5 Protonen pro $100 \text{ \AA}^2$ zunimmt (für $\theta = .1$), erfolgt aus der dadurch bedingten Verkürzung des Proton-Proton-Abstandes keine Änderung des Relaxationsmechanismus. Die geringe Erhöhung des lokalen Feldes jedes einzelnen Protons ist bei weitem zu klein, um die Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Verunreinigungen (oder den Aluminiumkernen) und den Protonen zu beeinflussen.

Bei Temperaturen von 230 bis 360 K wurde mit Hilfe der IR-Untersuchungen nach einer Alkoholadsorption eine kontinuierliche Absorption im Bereich von 3.500 bis 1.000 cm^{-1} festgestellt. Diese unterschiedlichen Frequenzen werden Alkoholhydroxyl-Protonen zugeschrieben, die in verschieden starke Wechselwirkungen mit der Oberfläche treten. Es wurde außerdem gezeigt, daß die Protonen bei Temperaturen um 360 K eine erhöhte Beweglichkeit besitzen.

Bei Abkühlung dieses Systems wird nun erwartet, daß die Protonen ihre Beweglichkeit verlieren, somit in den Einfluß eines unterschiedlichen, lokalen Feldes geraten und daher einem anderen Relaxationsmechanismus unterliegen.

Umgekehrt bewirkt eine Temperaturerhöhung eine verstärkte Dissoziation der adsorbierten Alkohalmoleküle und damit eine vermehrte Beweglichkeit der Protonen. Durch die Zufuhr von thermischer Energie wächst die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Protonen im Festkörper bzw. in Pseudoporen der Oberfläche. Es kann dabei eine Translation entlang der Oberfläche oder ein Tunneln in den Festkörper erfolgen. Dies hat dort einen Anstieg der Protonendichte zur Folge, was eine Verringerung des Proton-Proton-Abstandes wie auch des Radius β verursacht. Dadurch wird der Relaxationsmechanismus in zunehmendem Maße durch die eingeschränkte Spindiffusion bestimmt.

Ist die Austauschrate zwischen der Adsorbat- und der Al_2O_3 -, bzw. der Festkörperphase größer als T_1^{-1} , so sollte T_1^{-1} ein gemittelter Wert dieser beiden Beiträge sein:

$$T_1^{-1} = X_a T_{1a}^{-1} + X_b T_{1b}^{-1} \quad [29]$$

Hier bezeichnen a und b die Adsorbat-, bzw. die Festkörperphase. T_{1a}^{-1} muß der dipolaren Wechselwirkung zugeschrieben werden (Al-H oder H-H), während in T_{1b}^{-1} einer der beiden, durch die paramagnetischen Zentren bedingten Relaxationsmechanismen zum Ausdruck kommt.

X_a und X_b sind die Bruchteile der Protonen in den entsprechenden Phasen.

$$X_a + X_b = 1 \quad [30]$$

$$X_b = X_0 \exp \{ -E/RT \} \quad [31]$$

wobei E die Aktivierungsenergie für den Übergang von Phase a zu Phase b ist.

Wenn wie erwartet $T_{1a}^{-1} \ll T_{1b}^{-1}$, dann gilt:

$$T_1^{-1} = X_0 \exp \{ -E/RT \} \cdot T_{1b}^{-1} \quad [32]$$

mit T_{1b}^{-1} aus Gleichung 28.

In diesem Fall müßten dann die Steigungen der Kurven in Abbildung 34 die Aktivierungsenergien des Protonenübergangs ergeben. Tabelle 9 zeigt die mit Hilfe von berechneten Ausgleichsgeraden ermittelten Energien für drei Bedeckungsgrade.

Tabelle 9: Variation der Aktivierungsenergie für den Protonenübergang von der adsorbierten in die Festkörperphase

θ = Bedeckungsgrad	E (kcal/Mol)
0,3	$6,2 \pm 0,2$
0,7	$6,3 \pm 0,6$
1,0	$5,0 \pm 0,2$

Die Aktivierungsenergie beträgt 5 - 6 kcal/Mol, was ein üblicher Wert für einen solchen Prozeß ist, zumal auch die Abnahme der Frequenz $\nu(\text{OH})$ der Alkoholprotonen von 3.640 auf 3.380 bzw. 3.170 cm^{-1} auf eine Energie der H-Brücken von rund 6 kcal/Mol schließen läßt (77).

Es fehlt noch eine genauere Analyse des Überganges zwischen den beiden Relaxationssystemen, die die Ungleichungen von Lowe und Tse mit Hilfe der gemessenen und berechneten Werte bestätigt.

Bei sinkender Temperatur kann angenommen werden, daß X_b nur gegen den Minimalwert strebt, der der ursprünglichen OH-Dichte des Aluminiumoxids entspricht. Wenn jedoch die Protonenanzahl im Festkörper abnimmt, wird der Proton-Proton-Abstand größer und das lokale Feld H_1 kleiner. Beides bewirkt eine Vergrößerung von b . Da der Spindiffusionskoeffizient währenddessen abnimmt, und da C konstant ist (außer der minimalen Temperaturabhängigkeit von T_{1e}), wächst auch β . Letzteres bedeutet $\beta \rightarrow R$, was die erste Bedingung für das Einsetzen der verschwindenden Spindiffusion ist. Das Verhältnis β/b hingegen wird mit der zu erwartenden Änderung der OH-Dichte nicht sehr beeinflusst. Wenn

man von $2,7 \cdot 10^{21}$ OH/cm³ ausgeht und dazu den zweifachen Wert ($5,4 \cdot 10^{21}$ OH/cm³) vergleicht, so ergibt sich für β/b eine Erhöhung von 1,02 auf 1,21 für $T_{1e} = 10^{-8}$ sec und eine von 0,33 auf 0,39 für $T_{1e} = 10^{-6}$ sec.

Wenn jedoch die Protonenkonzentration im Festkörper Einfluß auf T_{1e} hat, dann könnte sich β/b in größerem Maße ändern. Über diese Möglichkeit wurde kürzlich für ein Schichtsilikatgitter mit oder ohne adsorbiertem Wasser berichtet (78).

Dabei beobachtete man bei Dehydratisierung eine Abnahme des Produktes $T_{1e} \cdot T_{2e}$. Wenn derselbe Trend auch hier zutrifft, könnte das bedeuten, daß T_{1e} kleiner wird, wenn die Anzahl der Protonen im Festkörper abnimmt.

Eine Zunahme von β wird also einerseits durch eine Abnahme von T_{1e} bei konstanter Protonendichte und andererseits durch eine Verringerung der Protonenanzahl bei konstantem T_{1e} bewirkt.

Bei Abkühlung würden sich beide Effekte addieren, da immer weniger Protonen vom Adsorbat zum Festkörper gelangen können. Es gilt dann: $\beta/R \rightarrow 1$. Nach Lowe und Tse ist dies die Bedingung, daß die eingeschränkte in die verschwindende Spindiffusion übergeht.

Wenn jedoch die Abnahme der Protonendichte wirklich ein geringeres T_{1e} zur Folge hat, dann wird für diesen Fall nach Gleichung 21 und 28 auch eine kürzere Relaxationszeit berechnet.

Die Meßergebnisse liefern aber für ein System mit wenigen Protonen (Al₂O₃ ohne Adsorbat) ein größeres T_1 als für ein System mit erhöhter Protonendichte (Al₂O₃ + R(D₉)-OH)!

Daher kann der Mechanismus des Überganges von der eingeschränkten zur verschwindenden Spindiffusion nicht vollständig erklärt werden.

4.7.4 Longitudinale Relaxationszeit des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{-OD}$

In diesem System sind alle Hydroxylprotonen sowohl des Alkohols wie auch des Aluminiumoxids deuteriert. Für die Protonenresonanz verbleiben nur die Alkylgruppen. Abbildung 37 zeigt die Spingitterrelaxationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Bedeckungsgrad von $\theta = 1,0$. T_1 hat hier Werte, die um eine Größenordnung kleiner als diejenigen des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{D}_9)\text{-OH}$ sind. Bei $5,7 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$ bzw. 175 K ist ein flaches, breites Minimum zu erkennen.

Es wird hier ein völlig anderes Temperaturverhalten der Relaxationszeit festgestellt als im vorhergehenden Kapitel. Die Ursache dieses Kurvenverlaufs von T_1 dürfte eine Bewegung der Alkylkette sein, die durch eine breite Verteilung der Korrelationszeiten beeinflusst wird.

In festem Butan konnte im Bereich von 100 bis 62 K für T_1 kein Minimum gefunden werden (79). Außerdem bleibt bei niederen Temperaturen die bewegungsbedingte Linienverschmälerung erhalten.

Um den Verlauf von T_1 zu erklären, kann daher angenommen werden, daß die Alkylketten der adsorbierten Spezies eine Rotationsdiffusion oder eine Kippbewegung ausführen. Wird die Verteilung der Korrelationszeiten nicht berücksichtigt, würde das zweite Moment, das durch eine bewegungsbedingte Linienverschmälerung geprägt wird, folgenden Wert haben (15):

$$S_2 = \frac{3w_0}{2,84 \cdot T_{1\text{Min}}} = 5,97 \cdot 10^9 \text{ radian}^2 \text{ sec}^{-2} = 8,4 \text{ Gauss}^2 \quad [33]$$

Liegt eine logarithmische Normalverteilung der Korrelationszeiten vor, so kann gezeigt werden (15):

$$S_2 = \frac{3w_0}{2 T_{1\text{Min}}} \cdot (0,703 + 0,115\bar{\beta} / 0,03693\bar{\beta}^2 - 0,001\bar{\beta}^3) \quad [34]$$

wobei $\bar{\beta}$ der Gaußsche Verteilungsparameter ist.

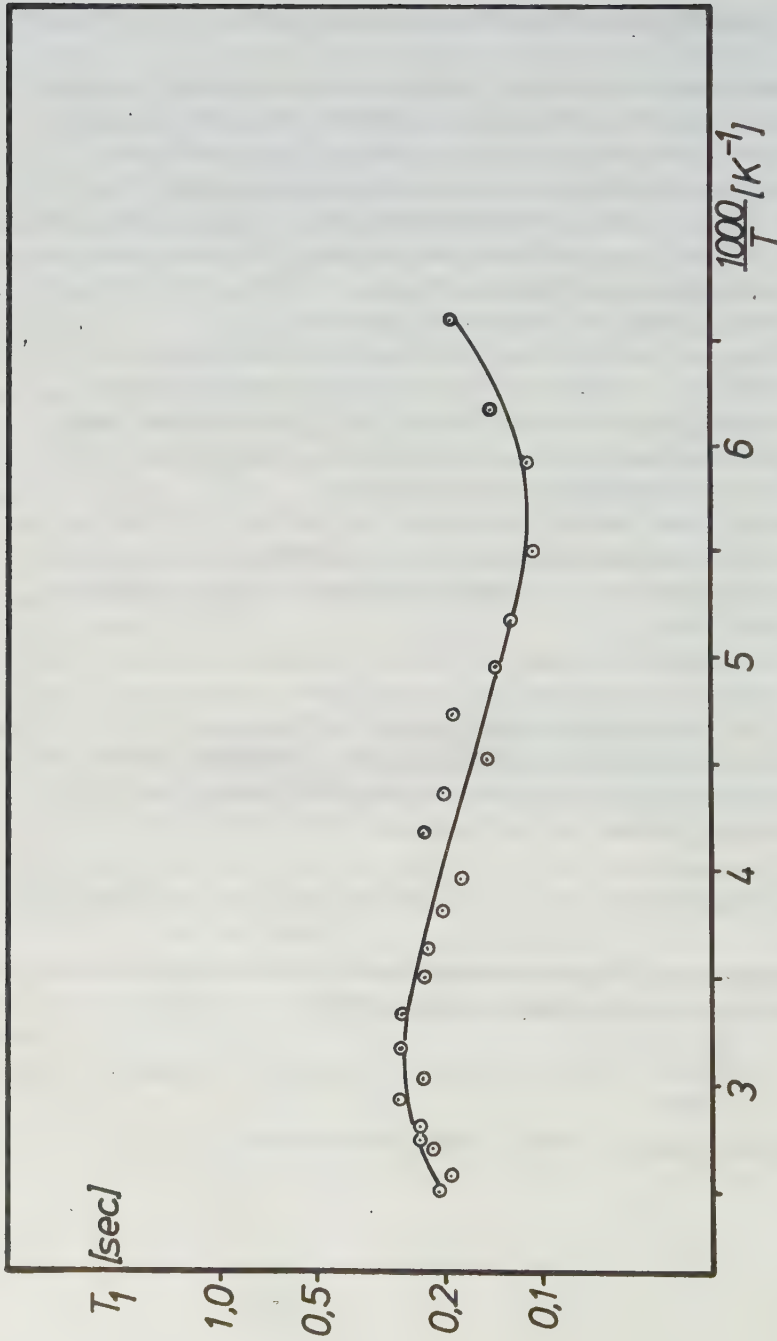


Abbildung 37: $Al_2O_3(773)/Z(H_9)OD$: Longitudinale Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur T ($\theta = 1$)

Verwendet man $\beta = 4$, was aufgrund der großen Breite des T_1 -Minimums realistisch erscheint, so ergibt sich:

$$S_2 = 14,25 \cdot 10^9 \text{ radian}^2 \text{ sec}^{-2} = 19,9 \text{ Gauss}^2$$

Das zweite Moment eines isolierten Butanmoleküls ("intra-Beitrag") in festem Zustand beträgt 22 Gauss^2 . Es nimmt aufgrund einer Drehbewegung der langen Molekülachse um 180° und einer CH_3 -Reorientierung bis auf 8 Gauss^2 ab (79).

Daher ist das beobachtete T_1 -Minimum einer Art Rotationsdiffusion zuzuschreiben. Eine nähere Beschreibung der Bewegung kann mit den vorliegenden Messungen nicht gemacht werden.

Es ist interessant zu erwähnen, daß die T_1 -Werte in derselben Größenordnung liegen, wie diejenigen, die von Cruz et al. (15) für das System $\text{SiO}_2/\text{CH}_3\text{OD}$ erhalten wurden. Bei einem Bedeckungsgrad von 1,5 lag das T_1 -Minimum bei $2 \cdot 10^{-1} \text{ sec}$ (60 MHz) und trat bei 250 K auf. Für ein Feld von 21,14 kG (90 MHz) ergäbe sich ein T_1 von $3 \cdot 10^{-1} \text{ sec}$.

Der "intra-Beitrag" zum zweiten Moment im Fall von $\text{R}(\text{H}_9)\text{-OD}$ ist natürlich größer.

Die Tatsache, daß das Minimum für Isobutanol bei niedrigeren Temperaturen auftritt, wird nicht erwartet, wenn vornehmlich eine Translationsbewegung vorliegen soll.

Es wäre im Gegenteil eine größere Aktivierungsenergie für die Diffusion nötig, was eine Verschiebung des T_1 -Minimums zu höheren Temperaturen bedeuten würde.

Daher zeigt die Verschiebung zu tieferen Temperaturen, daß die Bewegung eher den Charakter einer Reorientierung hat.

Oberhalb von 400 K könnte eine Translationsbewegung möglich sein, da sich in Abbildung 37 eine Abnahme der longitudinalen Relaxationszeit mit steigender Temperatur andeutet. Im übrigen Temperaturbereich sollten die Alkoholmoleküle auf der Oberfläche jedoch nur Reorientierungs- oder Kippbewegungen ausführen.

5. DISKUSSION DER MEßERGEBNISSE

In diesem Kapitel werden zunächst die einzelnen Meßergebnisse zusammengefaßt und in Beziehung zueinander gebracht.

Teilergebnisse, auf die später nicht mehr eingegangen wird, werden in Kapitel 5.1 etwas ausführlicher behandelt.

Fragen über die Art und Weise der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv sollen dann mit Hilfe eines Modells geklärt werden, das sich hauptsächlich auf IR-spektroskopische und gravimetrische Meßergebnisse stützt. Aufgrund der abschließenden DK- und NMR-Messungen muß dieses Modell schließlich noch ergänzt werden.

5.1. Zusammenfassung der Meßergebnisse

5.1.1 Gravimetrische und IR-Messungen

Die gravimetrischen Messungen zeigen, daß der Isobutylalkohol auf drei verschiedene Arten an die Aluminiumoxidoberfläche gebunden werden kann. Zunächst lassen sich zwei Anteile unterscheiden:

Die irreversibel adsorbierten Moleküle, die $1/3$ bis $3/4$ der Gesamtadsorption ausmachen und die reversibel adsorbierten Moleküle. Letztere sind vornehmlich die über H-Brücken an die Oberfläche gebundenen Moleküle.

Die Anzahl der bei Temperaturen zwischen 343 und 403 K nicht desorbierbaren Spezies wird mit zunehmender Dehydroxylierungs- und abnehmender Adsorptionstemperatur größer (Abbildung 15). Aufgrund der Heterogenität der starken Adsorptionszentren, die vor allem bei höheren Ausheiztemperaturen geschaffen werden, nimmt die Anzahl der irreversibel gebundenen Moleküle mit sinkenden Adsorptionstemperaturen zu. Das heißt, wird die thermische Energie der Moleküle in der Gasphase geringer, so können immer mehr schwächere Zentren irreversibel adsorbieren.

Bei einer Verringerung der Adsorptionstemperatur von 403 auf 373 K ist eine besonders große Zunahme der stark adsorbierten Spezies zu bemerken. Auch Schubart (80) machte eine ähnliche Beobachtung. Er stellte am gleichen Oxid mit Hilfe der Thermodesorption von CO_2 um 375 K eine besonders geringe Neigung der Adsorptionsisobaren bei verschwindend kleinem Druck fest, d.h. die Menge der irreversibel adsorbierten Moleküle nahm in diesem Bereich bei Erhöhung der Desorptionstemperatur kaum ab.

Außerdem zeigte die sonst nahezu konstante Kurve der Adsorptionswärme unterhalb von 375 K einen starken Abfall zu kleineren Werten.

Im Gegensatz dazu nimmt der reversible Anteil mit sinkender Adsorptionstemperatur ab (Abbildung 16) und ändert sich nur sehr wenig mit der Dehydroxylierungstemperatur.

Die dritte Adsorptionsstruktur wurde erst nach längerem Einwirken des Alkohols auf die Oberfläche ersichtlich. Bei Messung der Isothermen in Form eines drei- bis vierfachen Adsorptions-Desorptionszyklus bei konstanter Adsorptionstemperatur zeigte sich jeweils eine Zunahme sowohl der reversibel wie auch der irreversibel adsorbierten Menge.

Es wird angenommen, daß die Ursache für diesen Effekt eine langsam ablaufende Reaktion ist, der eventuell eine Reorganisation der adsorbierten Moleküle vorausgeht. Für diese Annahme spricht, daß besonders nach sehr langen Desorptionszeiten (bis zu 30 Stunden) ein deutlicher Anstieg der adsorbierten Menge zu beobachten ist.

Die IR-spektroskopischen Messungen bestätigen unter anderem die Vorstellung, daß die Alkoholmoleküle auf der Aluminiumoxidoberfläche mindestens drei verschiedene Adsorptionsstrukturen ausbilden.

Das Auftreten der Carboxylatschwingungen bei 1.565 und 1.440 cm^{-1} , besonders nach längeren Adsorptionszeiten und bei höheren Partialdrucken, beweist die vermutete Chemisorption.

Die zweite irreversible Adsorptionsstruktur wird anhand der CD_2 -Valenzschwingungen (bei 2.060 und 2.160 cm^{-1}) des am Aluminiumoxid adsorbierten $\text{R}(\text{D}_2)\text{OH}$ nachgewiesen. Nach der Desorption dieses Alkohols bleiben die CD_2 -Banden mit relativ großer Intensität erhalten. Da jedoch Deuteronen während der Carboxylatbildung abgegeben werden, ist das Verbleiben dieser Bande ein sicheres Zeichen einer zweiten, irreversibel adsorbierten Spezies, wobei angenommen wird, daß Alkoholmoleküle koordinativ an Lewis-Zentren gebunden werden. Unterstützt wird diese Annahme mit Hilfe der OH -Valenzschwingung bei 3.560 cm^{-1} , die durch Desorption ebenfalls nicht abgebaut wird.

Da die freie Hydroxylschwingung des Alkohols bei 3.640 cm^{-1} nicht beobachtet wird, könnte vermutet werden, daß auch diese einen Beitrag zur Bande bei 3.560 cm^{-1} liefert.

Wahrscheinlich ist jedoch (siehe Kapitel 4.2.3.1), daß durch die koordinative Bindung des Alkohols die Valenzschwingung der Oberflächenhydroxylgruppe bei 3.775 cm^{-1} gestört und zu 3.560 cm^{-1} verschoben wird.

Nähere Modellvorstellungen hierfür sollen in Kapitel 5.2 gegeben werden.

Die dritte Adsorptionsstruktur bilden die über H-Brücken gebundenen Alkohole. Diese Spezies wird durch Hydroxylbanden bei 3.170 und 3.380 cm^{-1} bestätigt, die nur bei höheren Belegungen auftreten und bei Desorption wieder abgebaut werden. Außerdem sollte, je nach Adsorptionstemperatur, eine größere Zahl der koordinativ gebundenen Moleküle reversibel adsorbiert sein.

Bei kleinen Belegungen wird im Wellenzahlbereich um 1.100 cm^{-1} eine Erhöhung der Transmission festgestellt. Dieser Effekt wird durch eine Elektronenumverteilung an den Adsorptionszentren erklärt.

In diesem Bereich absorbieren die Al-O -Schwingungen. Die hochfrequente Flanke dieser Bande dürfte vornehmlich durch diejenigen Al-O -Gitter-Schwingungen verursacht werden, bei denen unvollständig koordinierte Al^{3+} -Ionen beteiligt sind. Dies sind jedoch diejenigen Adsorptionszentren, die durch Dehydro-

xylierung an der Oberfläche geschaffen werden.

Erfolgt bei Adsorption eine koordinative Bindung des Alkohols über seinen Sauerstoff an ein solches Al^{3+} -Ion, so wird durch eine lokale Elektronenumverteilung die Kraftkonstante der oberflächennahen Al-O-Bindungen geschwächt und die hochfrequente Al-O-Schwingung abgebaut.

Daher wird bei kleinen Belegungen, d.h. bei irreversibler Adsorption des Alkohols, der IR-Untergrund in diesem Frequenzbereich angehoben.

Ein entgegengesetzter Effekt wird nach Adsorption im gesamten Spektralbereich von 1.000 bis 3.500 cm^{-1} beobachtet. Es tritt eine kontinuierliche Absorption auf, die mit wachsender Belegung zunimmt. Der Hauptanteil wird jedoch durch die irreversibel adsorbierten Moleküle verursacht (siehe Abbildung 23).

Einen Hinweis hierfür liefert die Variation der Ausheiztemperatur. Je größer der Dehydroxylierungsgrad ist, desto ausgeprägter wird die kontinuierliche Absorption. Das heißt, daß dieser Effekt von denjenigen Alkoholmolekülen verursacht wird, die koordinativ an Lewis-Zentren gebunden sind, wobei letztere vorwiegend bei erhöhten Ausheiztemperaturen geschaffen werden.

Nach einer Adsorption von Pyridin oder Picolin ist die kontinuierliche Absorption bei weitem nicht so ausgeprägt.

Das System $\text{SiO}_2/\text{Pyridin}$ bzw. Alkohol (4,6) verhält sich in dieser Hinsicht gerade umgekehrt. Ein Absenken des IR-Untergrundes wurde nach Adsorption von Pyridin, aber nicht nach Adsorption von Alkohol beobachtet.

Die kontinuierliche Absorption wird von polarisierbaren H-Brücken verursacht, die durch Überschuß- und Defektprotonen gebildet werden. Dabei entstehen die Protonen durch protolytische Abspaltung von den adsorbierten Molekülen (49, 81). Näheres siehe Kapitel 5.2 .

Im ersten Fall ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$) werden die Protonen von den polarisierten Alkoholmolekülen geliefert, da die Oberflächenhydroxylgruppen eine zu geringe Acidität aufweisen. Im zweiten Fall

($\text{SiO}_2/\text{Pyridin}$) sind die Brönsted-sauren Silanolgruppen die Protonendonatoren, während der an Siliziumdioxid adsorbierte Alkohol eine zu schwache Base ist, um einen Protonentransfer zu verursachen. Somit ist die Anzahl der stark polarisierten H-Brücken im System $\text{SiO}_2/\text{Alkohol}$ so gering, daß keine kontinuierliche Absorption beobachtet werden kann.

Auch die Messungen im Obertonbereich zeigen von 4.000 bis 7.000 cm^{-1} eine mit der Belegung zunehmende, kontinuierliche Absorption (siehe Abbildung 24). Außerdem erfährt die Kombinationsschwingung der Hydroxyl- und der CO-Valenzschwingung $\{\nu_{\text{OH}} + \delta_{\text{CO}}\}$ des freien Alkohols nach Adsorption eine starke Schwächung. Diese Störung wird verursacht durch die koordinative Bindung des Alkohols, die über dessen Sauerstoff an das Lewis-Zentrum erfolgt. Die Intensität der ersten Oberschwingung der freien Oberflächenhydroxylgruppen bei 7.260 cm^{-1} nimmt dagegen bei Adsorption kaum ab und wird nur um 70 cm^{-1} zu niederen Frequenzen verschoben.

Ausgehend von der Grundschiwingung bei 3.725 cm^{-1} ergibt diese Frequenzverschiebung eine Erhöhung der Anharmonizitätskonstante X_{12} von 95 auf 130. Dies bedeutet eine Erniedrigung der Dissoziationsenergie, d.h. die Acidität der Protonen nimmt nach Adsorption zu. Diese Herabsetzung der Dissoziationsenergie erklärt die erhöhte Beweglichkeit der Protonen bei Anwesenheit der Adsorbatmoleküle.

Um die Ursache der kontinuierlichen Absorption aufzuklären, wurden ein mikrokatalytischer Test der Oberflächenaktivität und Gleichstromleitfähigkeitsmessungen durchgeführt (siehe Kapitel 4.4 und 4.5). Es konnten damit sowohl saure wie auch bewegliche Protonen auf der Aluminiumoxidoberfläche nach Alkoholadsorption nachgewiesen werden.

5.1.2 DK- und NMR-Messungen

Auch die dielektrischen Verlustmessungen im Temperaturbereich um 348 K weisen auf bewegliche Protonen hin. Bei tieferen Frequenzen und mit zunehmender Belegung wird ein sehr starker Anstieg des Verlustwinkels $\tan \delta$, d.h. eine erhöhte Leitfähigkeit festgestellt (Abbildung 31).

Die Verluste bei höheren Frequenzen werden hauptsächlich durch eine Orientierungs- und eventuell durch eine Atompolarisation verursacht. Ein Verlustmaximum in diesem Frequenzbereich (10 bis 300 kHz) wird erst bei tieferen Temperaturen (≈ 189 K) gefunden (Abbildung 32). Die Korrelations- bzw. Adsorptionszeit der sich im Feld ausrichtenden Dipole wird danach zu $\tau_a(189 \text{ K}) = 3,2 \cdot 10^{-6}$ sec und die Aktivierungsenergie zu $H = 5,7, 6,5$ bzw. $7,4$ kcal/Mol (für $\tau_0 = 10^{-12}, 10^{-13}$ bzw. 10^{-14} sec) berechnet.

Die NMR-Messungen zeigen, daß beim System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{D}_9)\text{OH}$ die Protonen nicht nur von ihren Nachbarprotonen beeinflusst werden, sondern auch in starkem Maße von den Al^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen.

Die Linienform des Protonenresonanzsignals wird hauptsächlich durch die Wechselwirkung zwischen Protonen und Al^{3+} -Ionen geprägt. Bei Temperaturen unterhalb 300 K wird in einem Feld von 21,14 kG (90 MHz) eine Linienbreite von 8 kHz gemessen (Abbildung 33). Eine Erwärmung bis 400 K bewirkt eine bewegungsbedingte Linienverschmälerung bis zu einer Halbwertsbreite von 1 kHz.

Auch die longitudinale Protonenrelaxationszeit T_1 des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{D}_9)\text{OH}$ läßt sich in zwei Bereiche einteilen. Für Temperaturen unterhalb 300 K ergibt sich für die Felder von 22, 46 bzw. 90 MHz ein konstantes, vom Belegungsgrad unabhängiges T_1 von 0,4, 0,8 bzw. 1,6 sec (Abbildung 34). Über 300 K fällt T_1 mit steigender Temperatur stark ab. Offensichtlich findet der Energieaustausch zwischen den Protonenspins und dem Gitter in Form einer Spinenergiediffusion statt. Hierbei bilden die paramagnetischen Verunreinigungen im Gitter eine Art Senke,

zu der die Protonspinenergie mit Hilfe eines "Flip-Flop-Mechanismus" transportiert wird.

Bei tiefen Temperaturen ist die longitudinale Relaxationszeit proportional zur Resonanzfrequenz ω_0 (Abbildung 35), und es wird nach Lowe und Tse (73) die "verschwindende Spindiffusion" postuliert.

Der Temperaturbereich oberhalb von 300 K wird dann durch die sogenannte "eingeschränkte Spindiffusion" charakterisiert, wobei gilt: $T_1 \sim \sqrt{\omega_0}$.

Für diesen Relaxationsmechanismus wurde eine Aktivierungsenergie von 5 bis 6 kcal/Mol gemessen.

Mit wachsendem Belegungsgrad verschiebt sich die Temperatur, bei der die "eingeschränkte Spindiffusion" einsetzt, geringfügig zu niederen Werten (Abbildung 36).

Die transversale Relaxationszeit kann im gesamten Bereich mit 20 μ sec angegeben werden.

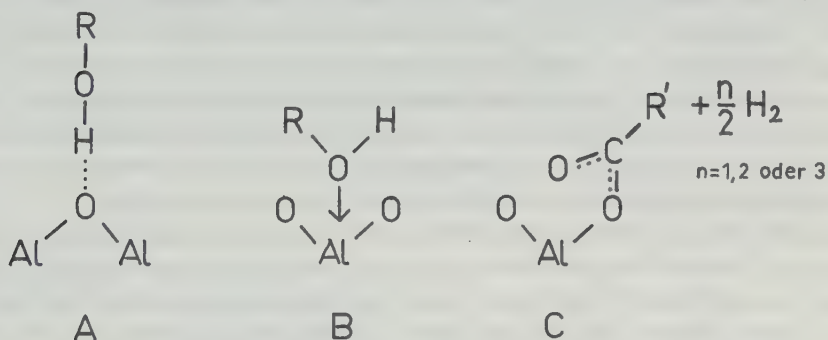
Die Adsorption von $R(H_9)$ -OD an Al_2O_3 (Abbildung 37), dessen Oberflächenhydroxylgruppen deuteriert wurden, ergibt eine longitudinale Relaxationszeit, die um eine Größenordnung kleiner ist ($T_1 \approx 0,2$ sec, bei einem Feld von 90 MHz) als diejenige im oben beschriebenen System.

Außerdem wird ein flaches, breites Minimum bei 175 K beobachtet. Läge eine ausschließliche Translationsbewegung der Alkoholmoleküle vor, so würde man dieses Minimum bei höheren Temperaturen erwarten. Daher wird vornehmlich eine Reorientierungs- und Kippbewegung der adsorbierten Moleküle angenommen.

5.2 Modelle für die Adsorption von Isobutanol an Aluminiumoxid

Anhand der gravimetrischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen können drei in der Literatur schon erwähnte (1,6, 7,29,66,82) Adsorptionsstrukturen angenommen werden:

Abbildung 38: Adsorptionsstrukturen des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$



Die Spezies A beschreibt die über H-Brücken reversibel adsorbierten Moleküle. Greenler (83), später auch Kagel (66) und Jeziorowski et al. (7) vermuteten, daß wegen der geringen Brönstedacidität des Aluminiumoxids der Alkohol die Funktion des Protondonators übernehmen müsse. Kagel und Jeziorowski et al. nahmen vor allem das Fehlen der freien Alkoholhydroxylbande (im Falle $\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$ bei 3.640 cm^{-1}) zum Anlaß dieser Behauptung. Diese Bande wird nach einer Alkoholadsorption zu den Wellenzahlen 3.380 und 3.170 cm^{-1} verschoben. Diese deutliche Abnahme der Frequenz weist außerdem auf eine starke H-Brückenbindung hin, die durch die guten Protonenakzeptoreigenschaften der beteiligten Oberflächensauerstoffionen verursacht wird.

Die Oberflächenhydroxylprotonen kommen als Protondonatoren nicht in Frage, zumal gerade die sauersten OH-Gruppen (OIII bei 3.680 und OII bei 3.725 cm^{-1}) auch bei höheren Alkoholpartialdrücken nur gering, während die weniger sauren Gruppen (OI bei 3.775 cm^{-1}) selbst nach Desorption noch stark geschwächt sind.

Die verschiedenen Eigenschaften der Oberflächensauerstoffionen wurden schon in Kapitel 2.1 beschrieben. Dabei wurde festgestellt, daß es im Aluminiumoxid fünf Sauerstoffionen mit wesentlich verschiedenen Kationenumgebungen gibt, die durch die insgesamt fünf schon von Peri (18) beobachteten Hydroxylschwingungen IR-spektroskopisch nachgewiesen werden können.

Das Auftreten von zwei Hydroxylschwingungen des reversibel adsorbierten Alkohols kann mit diesem Modell erklärt werden. Zunächst besteht jedoch die Möglichkeit, die beiden Banden bei 3.380 und 3.170 cm^{-1} trotz der relativ niedrigen Frequenzen oligomeren und polymeren Molekülstrukturen zuzuschreiben. Diese Strukturen wurden von Bourdéron und Sandorfy (51) mit Hilfe von Obertonspektren für flüssige Alkohole nachgewiesen (siehe Kapitel 4.3.2). Die Trennung dieser Alkoholbanden im Grundschriftungsbereich erwies sich als sehr schwierig.

Eine Erklärung für das Auftreten von zwei Banden bei Adsorption kann im Rahmen dieser Vorstellung nicht gegeben werden, da die Isothermen nach Belegung mit der theoretischen Monoschicht Sättigungscharakter zeigen und somit auf keine polymeren Strukturen schließen lassen. Mit dem Oberflächenmodell von Knözinger (25) dagegen kann die Trennung der Hydroxylbande verständlich gemacht werden. Die Sauerstoffionen OIIa und OIIb, die auf der Oberfläche am häufigsten vorkommen sollten, dienen als gute Protonenakzeptoren, wenn sie ihr Hydroxylproton abgegeben haben, aber auch wenn sie dieses noch besitzen. Dieser Unterschied der Formalladung der adsorbierenden Sauerstoffionen (siehe Tabelle 1) sollte jedoch der Anlaß zu zwei verschiedenen Banden sein, deren einer Schwerpunkt (3.380 cm^{-1}) durch die H-Brückenbindung an die Sauerstoffionen OIIa und OIIb mit Hydroxylproton und deren anderer Schwerpunkt (3.170 cm^{-1}) durch die gleichen Sauerstoffionen ohne Hydroxylprotonen hervorgerufen wird. Die restlichen, nicht so zahlreich auf der Oberfläche vorhandenen Sauerstoffionen, sollten dann für die beobachtete Verbreiterung der beiden Banden verantwortlich sein.

Die Adsorptionsstruktur B beschreibt die Alkoholmoleküle, die über ihr Sauerstoffatom koordinativ an Al^{3+} -Ionen gebunden sind. Diese Struktur bildet sich schon bei kleinsten Belegungen aus,

und ihre charakteristischen Banden (siehe Kapitel 4.2.3.2) bleiben nach Desorption erhalten. Der Adsorptionsvorgang dieser Spezies B und ihre Auswirkungen auf die Oberflächenhydroxylschwingungen läßt sich schrittweise mit dem schon beschriebenen Oberflächenmodell nachvollziehen.

Dabei wird wieder von einer idealen Oberfläche ausgegangen, die hauptsächlich von den (111)-Ebenen geprägt sein soll. Die oberste Lage des (ideal dehydroxylierten) Festkörpers bilden die dicht gepackten Sauerstoffionen, die entweder der A- oder der B-Schicht angehören.

Ist die Probe (vor der Vorbehandlung) an der Luft hydroxyliert worden, so bindet im Idealfall jeder Sauerstoff ein Proton. Zusätzlich adsorbiertes Wasser, das seine molekulare Struktur beibehalten hat, wird bei 470 K nahezu vollständig desorbiert (23). Oberhalb 470 K wird der Hauptbeitrag zur Desorption von der Kondensation benachbarter OH-Gruppen zu Wasser geliefert. Dabei geben hauptsächlich die stark gebundenen Sauerstoffe (OIII) ihre sauren Protonen ab, die mit denjenigen Hydroxylgruppen zu Wasser kondensieren, deren Sauerstoffe eine besonders schwache Bindung zum Festkörper ausbilden. Dies können z.B. Oberflächenhydroxylgruppen in der Nähe von Kationleerstellen oder Versetzungen sein. Bei zunehmender Temperatur kommen dann Sauerstoffe des Typs OI und auch des Typs OII in Frage.

Die Folge davon ist, daß, wie beobachtet, die Hydroxylbande bei 3.725 cm^{-1} (OII) nach Dehydroxylierung bei 773 K am intensivsten ist. Bei Ausheiztemperaturen oberhalb 670 K wurde von Maciver und Wilmot (84) noch eine deutlich steigende Zahl von Lewis-Zentren beobachtet. Bis 920 K sollten durch Kondensation benachbarter Hydroxylgruppen fester gebundene Sauerstoffionen aus der Oberfläche entfernt werden, was zur Bildung von weiteren unvollständig koordinierten Al^{3+} -Ionen und somit zu starken Adsorptionszentren führt.

Oberhalb 920 K kann eine Dehydroxylierung bzw. Kondensation der räumlich getrennten Hydroxylgruppen nur noch durch Wanderung der Oberflächenionen zustandekommen.

Nimmt man die bei den vorliegenden Messungen übliche Ausheiztemperatur von 773 K, so bindet die auf diese Weise vorbehan-

delte Probe kein molekulares Wasser mehr, exponiert jedoch schon eine größere Anzahl unvollständig koordinierter Al^{3+} -Ionen. Die Zahl der Lewis-Zentren sollte sich aus der OH-Dichte abschätzen lassen.

Nach Kipling und Peacall (85) beträgt der Platzbedarf für ein Sauerstoffion auf der (100)-Ebene $8 \text{ \AA}^2$, was 12,5 Ionen pro $100 \text{ \AA}^2$ ergibt.

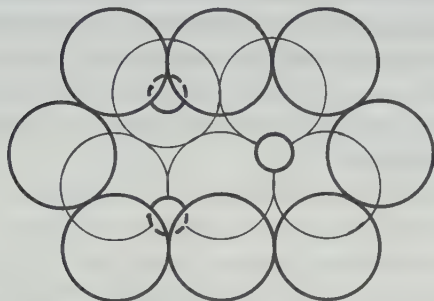
Bei Verwendung des gleichen Durchmessers ($d = 2,83 \text{ \AA}$) für das Sauerstoffion werden für die (111)-Ebene 14,4 Ionen bzw. OH-Gruppen pro $100 \text{ \AA}^2$ berechnet.

Bei 773 K sind rund zwei Drittel der OH-Gruppen desorbiert (Abbildung 4), d.h. es könnten fünf Anionfehlstellen pro $100 \text{ \AA}^2$ geschaffen worden sein. Tatsächlich werden bei Adsorptionstemperaturen zwischen 403 und 343 K nur ein bis drei Moleküle irreversibel adsorbiert (Abbildung 15).

Dies könnte auf verschiedene Weise erklärt werden:

1. Der Platzbedarf von Isobutanol beträgt $31,3 \text{ \AA}^2(43)$, was 3,2 Molekülen pro $100 \text{ \AA}^2$ entspricht. Daher ist keine weitere irreversible Adsorption mehr möglich.
2. Es gibt drei Zentren pro $100 \text{ \AA}^2$, die irreversibel, aber unterschiedlich stark adsorbieren. Es sollten drei verschiedene Typen von Anionleerstellen sein. Die restlichen Zentren adsorbieren nur reversibel.
3. Es gibt durchschnittlich nur ein starkes Zentrum pro $100 \text{ \AA}^2$, das bei 403 K irreversibel adsorbiert. Dies sollte eine Anionleerstelle sein, die vom Typ OI oder OII ist. Folgende beiden Tatsachen sprechen dafür, daß dieses Zentrum eine Doppelfehlstelle dieser Sauerstoffionen sein kann. Zunächst muß angenommen werden, daß bei der Dehydroxylierung der Oberfläche auch Unregelmäßigkeiten auftreten. Dabei werden z.B. Leerstellen des Typs OIIa geschaffen, die durchaus auch in der Nachbarschaft von schon vorhandenen Leerstellen des Typs OIa sein können. Dies führt zu den Defektzentren in Abbildung 39.

Abbildung 39: Doppelfehlstelle in der A-Schicht der (111)-Ebene



Der zweite Grund hierfür ist, daß auf diese Weise die Zentrenzahl nicht mehr gleichzusetzen ist mit der Zahl der Fehlstellen. D.h. während der Dehydroxylierung entstehen zwar 5 Leerstellen pro $100 \text{ \AA}^2$, aber weniger Zentren.

Die restlichen Zentren, die bei Temperaturen unterhalb 403 K irreversibel adsorbieren, sind entweder einfache Anionleerstellen (z.B. OI), oder sie entstehen in der Nähe der oben erwähnten Gitterbaufehler.

Zusammenfassend könnte folgendes Modell angenommen werden:

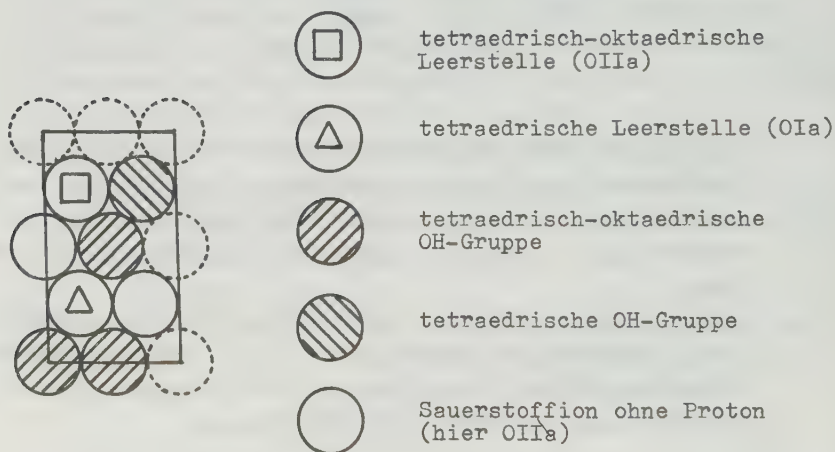
Nach einer Ausheiztemperatur von 773 K weist die Aluminium-oxidoberfläche im Durchschnitt ein starkes Lewis-Zentrum pro $100 \text{ \AA}^2$ auf.

In der A-Schicht sollte es sich dabei vornehmlich um Doppelfehlstellen oder um Anionleerstellen des Typs OIa handeln. Letzteres folgt aus der Häufigkeit dieser Spezies (siehe auch Tabelle 1). Da beide Zentren mindestens eine Hydroxylgruppe des Typs OIa in ihrer Nachbarschaft haben können, wird somit die Tatsache erklärt, daß schon bei kleinsten Belegungen die Bande bei 3.775 cm^{-1} abgebaut wird (siehe auch weiter unten).

In der B-Schicht dürften die Adsorptionszentren hauptsächlich vom Typ OIIb sein.

Um die Wechselwirkung der Adsorbatmoleküle mit den Oberflächenhydroxylgruppen erklären zu können, ist es notwendig, sich ein Bild von der Elementarzelle zu machen.

Abbildung 40: Oberfläche der Elementarzelle ((111)-Ebene der A-Schicht)



Dabei soll wieder von einer idealen (111)-Fläche ausgegangen werden. In Abbildung 40 sind außerdem Doppelfehlstellen und Sauerstoffionen des Typs OIb nicht berücksichtigt.

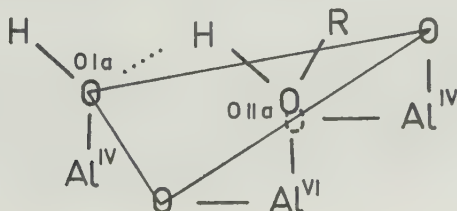
Jede (111)-Fläche dieser Elementarzellen kann bis zu acht Oberflächenhydroxylgruppen binden, von denen bei einer Ausheiztemperatur von 773 K fünf bis sechs desorbiert werden sollten. Dies entspricht zwei bis drei Anionleerstellen. Bei Adsorptionstemperaturen von 403 bzw. 343 K wurden jedoch durchschnittlich nur knapp ein bzw. knapp zwei irreversibel

adsorbierende Zentren pro Elementarzelle beobachtet.

Die in Abbildung 40 eingezeichnete Leerstelle OIIa sollte das stärkere der beiden Zentren sein (siehe Tabelle 1), was nach einer Alkoholadsorption bei kleinen Partialdrucken deutlich wird. Zuerst werden nämlich die stärksten Lewis-Zentren besetzt, was zur Folge hat, daß gleichzeitig die Schwingungen der OH-Gruppen in unmittelbarer Nachbarschaft empfindlich gestört werden.

Die IR-Spektren zeigen, wie schon erwähnt, daß die Bande bei 3.775 cm^{-1} zu allererst abgebaut wird. Sie war jedoch schon vor der Adsorption nicht sehr intensiv, da diese Art von OH-Gruppen auf der Oberfläche nicht sehr zahlreich ist. Außerdem ist diese Hydroxylgruppe nur an ein einziges, tetraedrisch koordiniertes Al^{3+} -Ion gebunden, was nach Tsyganenko und Filimonov (24) bedeutet, daß diese Struktur ein guter Protonakzeptor ist. Wird daher in nächster Nähe ein Alkoholmolekül adsorbiert, das seinerseits ein Protondonator ist, so wird diese Hydroxylschwingung in zweifacher Weise gestört. Einmal durch die Elektronenumverteilung am benachbarten Adsorptionszentrum und außerdem durch eine zumindest zeitweise Ausbildung einer zusätzlichen H-Brücke zum Alkoholhydroxylproton.

Abbildung 41: Adsorptionsmodell - Störung der Oberflächenvalenzschwingung ν_{OH} bei 3.775 cm^{-1}



Die wesentlich zahlreicher vorhandenen Hydroxylgruppen der an zwei Al^{3+} -Ionen gebundenen Sauerstoffe OII zeigen eine starke Absorption bei 3.725 cm^{-1} . Diese Bande wird erst bei etwas höheren Belegungen, jedoch vornehmlich an der hochfrequenten Flanke, abgebaut. Sie bildet sich nach einer Desorption nahezu vollständig zurück. Dies bedeutet, daß die Störung hauptsächlich durch reversibel adsorbierte Moleküle verursacht wird. Diese Moleküle sollten über H-Brücken an die Sauerstoffionen des Typs OII gebunden werden, da auch diese Sauerstoffe trotz eines schon vorhandenen Hydroxylprotons noch gute Protonakzeptoren sind (24). Die Hydroxylschwingung bei 3.680 cm^{-1} dagegen zeigt bei Adsorption nur eine sehr geringe Intensitätsabnahme. Diese Bande wird den Sauerstoffplätzen OIII in der B-Schicht zugeschrieben. Diese Sauerstoffionen haben keine freien Elektronenpaare mehr verfügbar und sind daher keine Protonenakzeptoren. In der B-Schicht wird außerdem eine verhältnismäßig kleine Anzahl von Lewis-Zentren erwartet, da durch die zwei- bzw. dreifache Bindung der Sauerstoffe an Al^{3+} -Ionen nur sehr wenige Anionleerstellen geschaffen werden können.

Beide Tatsachen erklären die nur geringfügige Störung der Hydroxylschwingung bei Adsorption.

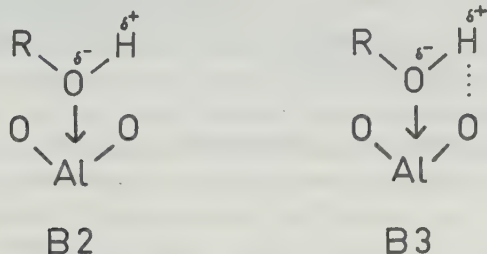
Die Adsorptionsstruktur B (Abbildung 38) verursacht das Auftreten einer IR-Bande bei 3.560 cm^{-1} . Diese Schwingung ist mit vergleichbarer Intensität auch nach Adsorption von Picolin zu beobachten. In beiden Fällen bleibt sie nach Desorption erhalten. Dies bedeutet aber, daß diese Bande hauptsächlich durch Oberflächenhydroxylgruppen hervorgerufen wird. Es könnte sich dabei um die weiter oben beschriebene Schwingung bei 3.775 cm^{-1} handeln, die zu niederen Frequenzen verschoben wird. Es bleibt jedoch die Frage offen, bei welcher Wellenzahl die Alkoholhydroxylschwingung absorbiert. In der Adsorptionsstruktur B1 (Abbildung 41) wirkt diese OH-Gruppe als Protonendonator und bildet eine H-Brücke zu einem Oberflächensauerstoff aus.

Es ist wahrscheinlich, daß diese Bindung einen Beitrag zur kontinuierlichen Absorption (siehe weiter unten) liefert und daher keine ausgeprägte Bande zeigt.

Eine andere Erklärung für das Fehlen der Alkoholhydroxylschwingung wäre eine dissoziative Adsorption an Lewis-Zentren. Dies würde zu einer Alkoxidform und vor allem zu neuen Hydroxylgruppen führen. Diese Banden konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

Außerdem ist anzunehmen, daß wegen der Heterogenität der Oberfläche nicht alle Zentren stark genug sind, um eine vollständige Dissoziation herbeizuführen. Daher ist es wahrscheinlicher, daß ein Großteil der koordinativ gebundenen Moleküle polarisiert wird (3,6). Solche Adsorptionsstrukturen sind in Abbildung 42 schematisch dargestellt.

Abbildung 42: Polarisierung adsorbierter Alkoholmoleküle



Bilden sich zwischen Alkoholhydroxylgruppen und Nachbarsauerstoffen oder OH-Gruppen H-Brücken aus (Typen B1, B3), so können diese Bindungen die Ursache einer kontinuierlichen Absorption sein.

Die kontinuierliche Absorption wird bei H-Brückensystemen beobachtet, deren Energieniveaus im Grund- oder im angeregten Zustand eine quasikontinuierliche Energieverteilung aufweisen. Die Ursachen dieser Energieverteilung können z.B. Felder, die durch Ionen in der Nachbarschaft der H-Brücken erzeugt werden, oder eine Kopplung der Hydroxylschwingung mit anderen moleku-

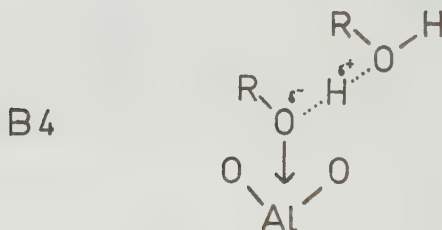
laren Schwingungen oder eine Verteilung der Bindungslängen sein. Eine Absorption wird außerdem durch korrelierte Bewegungen von Protonen hervorgerufen, die zwischen Potentialdoppelminima tunneln. Wesentlich für die kontinuierliche Absorption sind vor allem die leicht polarisierbaren H-Brücken, die stark mit äußeren, elektrischen Feldern wechselwirken (49).

Die Adsorbatmoleküle des Typs B 3 und vor allem ihre Hydroxylgruppen werden vom elektrischen Feld der Oberfläche polarisiert, wobei der Polarisationsgrad von der Stärke der Lewis-Zentren und der Abstände zwischen Protonen und Oberflächen-sauerstoffen abhängt. Dadurch wird eine Vielzahl von unterschiedlichen Doppelminima geschaffen, was eine notwendige Bedingung für die kontinuierliche Absorption ist.

Aus Abbildung 23 ist ersichtlich, daß im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{OH}$ 3/5 dieser Absorption durch irreversibel adsorbierte Moleküle, d.h. zum Beispiel durch Spezies vom Typ B 3 verursacht werden.

Der Beitrag der reversibel adsorbierten Moleküle zur kontinuierlichen Absorption könnte durch Bildung von Ketten der Form $(\text{R-OH})_n\text{H}^+$ zustandekommen.

Abbildung 43: reversibel adsorbierte Moleküle, die zur kontinuierlichen Absorption beitragen



Dabei wird das erste Molekül der Kette über seinen Sauerstoff an die polarisierte Spezies B 2 gebunden. Innerhalb dieser Struktur ist eine Beweglichkeit der Ladungen bzw. der Protonen

zu erwarten, was zu einer Polarisierung des Kettenendes und damit zu weiterer reversibler Adsorption und Verlängerung der Molekülkette führen kann.

Eine Protonentranslation kann erklärt werden, auch wenn die adsorbierten Moleküle nicht in der Lage sind, sich entlang der Oberfläche zu bewegen. Wie Fripiat et al. (64) für das System $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ schon beschrieben haben, sollte auch hier durch Rotation oder Kippbewegungen der Moleküle ein Protonenaustausch und damit eine Protonentranslation möglich sein.

Es ist jedoch anzunehmen, daß diese Art von reversibel adsorbierten Molekülen nicht sehr zahlreich ist, da der Sättigungscharakter der Adsorptionsisothermen nicht auf eine ausgeprägte Ketten- bzw. Clusterbildung schließen läßt.

Es wird daher vermutet, daß die meisten reversibel adsorbierten Moleküle, die einen Teil der kontinuierlichen Adsorption hervorrufen, ebenfalls über ihren Sauerstoff koordinativ an ein Lewis-Zentrum gebunden sind.

Auch in diesem Falle sollte eine Protonentranslation durch Kipp- und Drehbewegungen der adsorbierten Alkoholmoleküle möglich werden. Bei dem dazu nötigen Protonenaustausch zwischen Adsorbat und Adsorbens sollten auch die Oberflächenhydroxylgruppen beteiligt sein. Eine erhöhte Leitfähigkeit wurde mit steigender Alkoholadsorption beobachtet.

Mit Hilfe der Strukturen A, B 1 bis B 4 und dem Oberflächenmodell läßt sich somit die Adsorption derjenigen Alkoholmoleküle erklären, die ihre molekulare Identität im wesentlichen beibehalten haben.

Nicht besprochen wurde bisher die Adsorptionsstruktur C.

Die Bildung des Carboxylatanions ist das Produkt einer langsam ablaufenden Chemisorption. Sie wurde schon von Kagel (66) und Deo und Dalla Lana (82) beschrieben. Die Carboxylatstruktur kann demnach aus den Spezies B 2 bzw. B 3 entstehen. Hier-

bei sollte die CO-Bindung des Alkohols zumindest zeitweise polarisiert sein, was zu einer zusätzlichen CO-Bindung an ein Oberflächensauerstoffion führen kann.

Die beobachteten IR-Frequenzen lassen eindeutig auf die Entstehung eines Oberflächencarboxylatanions schließen, was auch durch Vergleich mit Spektren verschiedener Metallsalze der 2-Methyl-propionsäure bestätigt wurde (29).

Bei dieser Chemisorption werden die Methylprotonen und das Hydroxylproton des Alkohols abgespalten, was zur Bildung von Wasserstoff in der Gasphase führt (66,82).

Somit könnte z.B. das Hydroxylproton auch Anlaß zur Bildung einer neuen Oberflächenhydroxylgruppe sein. Die Intensitätserhöhung einer OH-Schwingung zwischen 3.680 und 3.800 cm^{-1} konnte aber nicht beobachtet werden.

Inwieweit mit den beschriebenen Adsorptionsmodellen auch die Kernresonanz- und die dielektrischen Verlustmessungen interpretiert werden können, soll im anschließenden Kapitel gezeigt werden.

5.3 Ergänzung des Adsorptionsmodells aufgrund der DK- und NMR-Messungen

Genauere Angaben über das dynamische Verhalten der adsorbierten Alkoholmoleküle konnten erst mit Hilfe der NMR-Messungen gegeben werden. Die einzelnen Schlußfolgerungen daraus und die jeweiligen Beziehungen zu den übrigen Messungen sollen hier zunächst aufgeführt werden:

Eine Linienverschmälerung des 8 kHz breiten NMR-Signals oberhalb von 300 K ließ im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Isobutanol}$ eine Beweglichkeit der Adsorbatmoleküle bzw. der Hydroxylprotonen erwarten. Diese Linienverschmälerung trat beim reinen Adsorbens bis 460 K nicht auf. Das bedeutet, daß die Beweglichkeit erst durch die Adsorption des Alkohols ermöglicht wird. Auf eine erhöhte Protonenmobilität konnte auch nach Adsorption aus der Erhöhung der Anharmonizitätskonstante der Oberflächenhydroxylschwingung geschlossen werden.

Es ist aber nicht auszuschließen, daß auch die Hydroxylprotonen des Aluminiumoxids ohne Adsorbatmoleküle oberhalb von 500 K eine Verkleinerung der Linienbreite verursachen können. Aus dem zweiten Moment des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{OD}$ konnte abgeleitet werden, daß unterhalb von 400 K keine Translationsbewegung der ganzen Adsorbatmoleküle vorliegt. Die adsorbierten Alkoholmoleküle sollten nur Dreh- und Kippbewegungen ausführen.

Eine Translation entlang der Oberfläche kann somit nur für Protonen möglich sein. Diese Protonen sollten durch Aufbrechen von H-Brücken geschaffen werden. Die gemessene Aktivierungsenergie von 5 bis 6 kcal/Mol und das Auftreten der kontinuierlichen Absorption stützen diese Vermutung.

Wie bei fast allen Messungen, so zeigten auch die NMR-Ergebnisse, daß hauptsächlich die irreversibel adsorbierten Moleküle der Anlaß zur Bildung von beweglichen Protonen sind.

Um ein Adsorptionsmodell zu finden, mit dem auch die NMR-Ergebnisse gedeutet werden können, muß vor allem die Änderung des Relaxationsmechanismus berücksichtigt werden, die bei 300 K zu beobachten war.

Dieser Vorgang wird durch die Dichteänderung der in Resonanz tretenden Protonen verursacht. Das heißt, es muß im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{D}_9)\text{OH}$ zwei unterschiedliche Arten von Protonen geben, deren jeweilige Anzahl sich bei Temperaturerhöhung ändert.

Bei tiefen Temperaturen bestimmen hauptsächlich die Hydroxylprotonen des Aluminiumoxids das Relaxationsverhalten. Vor allem werden sie durch die Wechselwirkung mit den paramagnetischen Zentren stark beeinflusst.

Die Hydroxylprotonen des Alkohols zeigen in diesem Temperaturbereich ein ähnliches Verhalten, bzw. der Anteil der Protonen, der durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung charakterisiert wird, ist verhältnismäßig klein.

Zu klären ist nun, wie bei Temperaturen über 300 K eine Dichteerhöhung der Protonen im Festkörper verwirklicht bzw. anhand eines Modells erklärt werden kann.

Eine Vergrößerung der Protonendichte bewirkt eine Verkürzung des Proton-Proton-Abstandes. Durch die bei 300 K einsetzende Bewegung der Protonen sollten jedoch auch die mittleren Abstände Al^{3+} -Proton und Fe^{3+} -Proton geändert werden können.

Um den Relaxationsmechanismus zu beeinflussen, sollten diese Abstände variiert werden.

Die erste Möglichkeit wäre eine Vergrößerung des Abstandes Al^{3+} -Alkoholhydroxylproton mit steigender Temperatur. Unter 300 K wären die Bewegungen der Moleküle "eingefroren", und die Protonen hätten die kürzeste Entfernung zum Aluminiumion. Bei erhöhter Temperatur wären die Bindungen der Moleküle durch deren vermehrte Bewegung geschwächt, wodurch sich obiger Abstand im Mittel vergrößert.

Betrachtet man nur eine Änderung des Winkels $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$, so kann man für die beiden Extremfälle die Werte $r(\text{Al}^{3+}-\text{H}^+) = 1,8$ bzw. $2,8 \text{ \AA}$ annehmen. Mit Gleichung 14 berechnet sich somit eine Verschmälerung der Linienbreite von 8,2 auf 2,2 kHz.

Ohne zusätzliche Annahmen gelingt es jedoch nicht, mit diesem Modell eine Änderung des Relaxationsmechanismus nach Lowe und Tse (73) bei 300 K zu erklären.

Dazu ist eine Erhöhung der Protonendichte in der Nähe der paramagnetischen Zentren notwendig. Eine Dissoziation der adsorbierten Moleküle scheint dies zu ermöglichen. Die entstehenden Protonen könnten die Ursache für zusätzliche Oberflächenhydroxylgruppen bieten.

Im Vergleich zum mittleren Abstand der einzelnen Fe^{3+} -Ionen ($88 \text{ \AA}$) ist dieser Platzwechsel der Protonen um 1 bis $2 \text{ \AA}$ zu vernachlässigen und sollte keine Änderung des Relaxationsmechanismus bewirken. Außerdem konnten Alkoxidstrukturen nachgewiesen werden.

Wird jedoch angenommen, daß nach einer Temperaturerhöhung eine Beweglichkeit der Protonen einsetzt, so könnten sich, vor allem während eines Aufenthaltes in Pseudoporen, im zeitlichen Mittel mehr Protonen in der Nähe der paramagnetischen Zentren befinden.

Die Aktivierungsenergie von 5 bis 6 kcal/Mol entspricht der Bindungsstärke von Protonen in H-Brückensystemen. Diese Energie kann für die folgenden zwei Prozesse notwendig sein.

Zunächst ist ein Aufbrechen der H-Brücken denkbar. Dazu läßt sich für den Übergang von der Tief- zur Hochtemperaturphase folgendes Modell angeben:

Unterhalb 300 K sind die Translationsbewegungen der Protonen entlang der Oberfläche "eingefroren", und der größte Beitrag zur gemessenen Kernresonanz wird von Protonen geliefert, die Hydroxylgruppen des Festkörpers oder vergleichbaren Alkoholhydroxylgruppen angehören.

Bei rund 300 K reicht die thermische Energie aus, um die in der Adsorptionsstruktur B 3 beschriebenen H-Brücken aufzubrechen.

Die stark polarisierten Alkoholmoleküle können bei dieser Temperatur ihre Hydroxylprotonen abgeben, wodurch die erwähnte Protonentranslation eintritt.

Diese Translation konnte für das reine Aluminiumoxid bis 460 K nicht nachgewiesen werden. Es wird angenommen, daß erst eine Alkoholadsorption diese Bewegung ermöglicht bzw. die dazu nötige Aktivierungsenergie erniedrigt (siehe auch Kapitel 5.1.1).

Die zweite Möglichkeit besteht in einer Schwingungsanregung der OH-Valenzschwingung und einem anschließenden Tunneln der Protonen.

H-Brücken, die sich bei irreversibel an Lewis-Zentren adsorbierten Alkoholmolekülen ausbilden, sollten Potentiale mit Doppelminima aufweisen. Es ist zu erwarten, daß bei tiefen Temperaturen ein Tunneln der Protonen hauptsächlich in symmetrischen oder nahezu symmetrischen Doppelpotentialen stattfindet.

Bei steigender Temperatur kann in zunehmendem Maße eine Anregung der Hydroxylschwingung erfolgen, die ein Tunneln auch in asymmetrischen Potentialen wahrscheinlich werden läßt. Dies führt zu einer verstärkten Protonenfluktuation, wobei auch ein Tunneln in den Festkörper möglich sein sollte.

Die Korrelationszeit τ_c der beweglichen Protonen liegt bei 10^{-9} sec. Sie sollte wesentlich von der Tunnelfrequenz geprägt sein und daher die gleiche Größenordnung wie die Lebensdauer der tunnelnden Protonen haben.

Wird hier von Doppelminimumpotentialen ausgegangen, so läßt sich die Lebensdauer τ_L aufgrund des Potentialverlaufs abschätzen (49). Je größer die Potentialtiefe $V_{\max}$, die Asymmetrie ΔV und der Abstand zwischen den Potentialminima d ist, desto größer ist die Lebensdauer. Für Werte $V_{\max} = 5.000 \text{ cm}^{-1}$, ΔV ($\triangleq$ Differenz der beiden Potentialminima) $= 100 \text{ cm}^{-1}$ und $d = 0,7$ errechnet sich ein τ_L von $3 \cdot 10^{-9}$ sec.

Die Translation der Protonen entlang der Oberfläche wie auch das Tunneln in den Festkörper können die Protonendichte in der Festkörperphase erhöhen. Durch beide Modelle wird somit eine Änderung des Relaxationsmechanismus möglich.

Dieser Vorgang ist bei Erniedrigung der Temperatur reversibel.

Mit dem Adsorptionsmodell B 1 und B 3 können auch die dielektrischen Messungen erklärt werden. Liegt eine Orientierungspolarisation vor, so kann das Verlustmaximum bei 189 K nur durch die Platzwechselfrequenz der Protonen $(\tau_g)^{-1} = 3,1 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ charakterisiert werden. Ein Platzwechsel der ganzen Moleküle wurde mit Hilfe der NMR-Ergebnisse ausgeschlossen. Somit ist

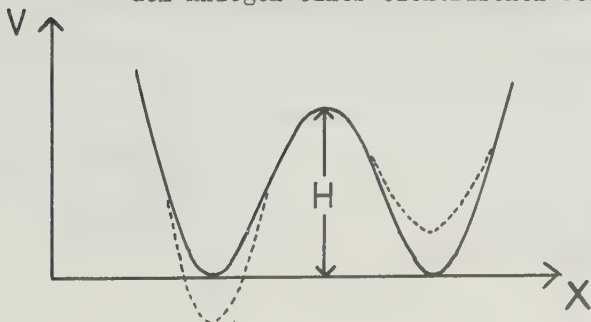
die Dynamik der adsorbierten Phase auf Dreh- und Kippbewegungen, Tunneln der Protonen und Protonenaustauschprozesse beschränkt.

Ein Platzwechsel der Protonen wäre durch eine Drehung der polarisierten Alkoholmoleküle denkbar, die über ihre Sauerstoffionen irreversibel an die Oberfläche gebunden sind. Wie schon in Kapitel 4.6.1 erwähnt, ist jedoch eine gezielte Orientierung von Molekülen in adsorbiertem Zustand aufgrund der starken Felder an der Oberfläche kaum möglich. Daher sollte die Dipolorientierung in der adsorbierten Phase eher durch Protonaustauschprozesse zustandekommen.

Im allgemeinen haben polarisierte Moleküle im Festkörper, die keine Translationsfreiheitsgrade besitzen, permanente Dipolmomente, die mindestens zwei Gleichgewichtspositionen einnehmen können. Jede dieser Gleichgewichtslagen kann durch ein Potential beschrieben werden, in dem der Dipol oszilliert, solange er die Orientierung hat, die durch dieses Potential vorgegeben ist.

Die Reorientierung der Dipole ist viel langsamer als deren Oszillationen, da sich zwischen zwei Potentialen jeweils eine Potentialschwelle (75) befindet (siehe Abbildung 44).

Abbildung 44: Die Potentialkurve V eines elektrischen Dipols mit zwei Gleichgewichtsorientierungen vor (ausgezogene Kurve) und nach (gestrichelte Kurve) dem Anlegen eines elektrischen Feldes



Die Zeit τ'_a wird, ähnlich wie in Gleichung 8, nach Fröhlich (86) definiert zu

$$\tau'_a = \frac{\pi}{\omega_0} \exp \left\{ H/kT \right\} \quad [35]$$

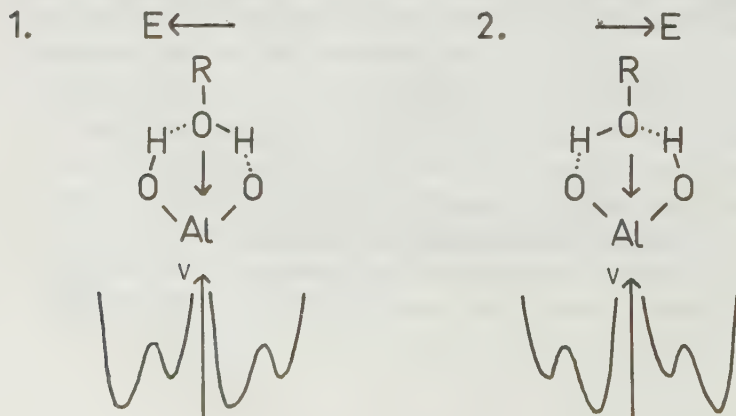
Sie ist die durchschnittliche Dauer, die ein Molekül in einer der beiden Gleichgewichtslagen bleibt, bis es vom elektrischen Feld neu ausgerichtet wird. Die Oszillationsfrequenz während dieser Zeit ist ω_0 , und H ist die Höhe der Potentialschwelle. Die Zeit zwischen den Kollisionen mit der Potentialschwelle ist $\tau'_0 = 1/\omega_0$. Wenn $\tau'_0 \ll \tau'_a$, dann liegt eine exponentielle Relaxation vor. Letzteres trifft für das behandelte System zu, da die OH-Valenzschwingung von H-Brücken gebundenen Systemen eine Frequenz von $(\tau'_0)^{-1} \approx 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ hat.

Wird an obiges Potential ein äußeres, elektrisches Feld E angelegt, so nimmt das Potential den in Abbildung 44 eingezeichneten, asymmetrischen Verlauf ein.

Dies führt zu einer Verringerung der Tunnelfrequenz (s.w.o) und zu feldabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten, so daß je nach Feldrichtung immer eine der beiden Orientierungen bevorzugt wird.

Um die Möglichkeit für eine Dipolausrichtung zu schaffen, wird folgendes Modell vorgeschlagen:

Abbildung 45: Adsorptionsmodell aufgrund der DK-Ergebnisse



Dies bedeutet, daß zwei benachbarte Doppelminima für je eines der beiden Hydroxylprotonen der Art existieren, wie sie in Abbildung 44 dargestellt wurden.

Die Platzwechselfrequenz $(\tau_a)^{-1}$ ist um einige Größenordnungen kleiner als die Tunnelfrequenz. Das heißt, während der Zeit, in der das polarisierte Molekül seine Struktur beibehält, ($\tau_a = 3,2 \cdot 10^{-6}$ sec), tunnelt beide Hydroxylprotonen in ihren jeweiligen Doppelminima sehr oft hin und her. Soll eine Umorientierung, d.h. soll ein Protonenaustausch der in Abbildung 45 beschriebenen Hydroxylgruppen nur rund alle 10^{-6} Sekunden stattfinden, dann wird erwartet, daß die Kippbewegung der Moleküle eine entscheidende Rolle spielt.

Nähert sich auf diese Weise das Proton des polarisierten Alkoholmoleküls dem nahen Oberflächensauerstoffion, so wird die Tunnelfrequenz dieser H-Brücke erhöht (49). Wenn gleichzeitig dieses Doppelminimumpotential durch das elektrische Feld derart gestört wird, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons in der Nähe des Oberflächensauerstoffions am größten ist, so wird das Proton an diesen Sauerstoff abgegeben.

Zur selben Zeit ist jedoch die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß sich das andere Hydroxylproton nahe dem Alkoholsauerstoffion befindet (siehe Abbildung 45,2). Die Folge ist die Bildung einer neuen Alkoholhydroxylgruppe und damit die Umorientierung des irreversibel adsorbierten Moleküls.

Auch die mit tieferen Frequenzen und bei höheren Temperaturen zunehmende Leitfähigkeit kann mit Hilfe dieses Modells erklärt werden. Ist die Wechselfrequenz des angelegten Feldes kleiner als die Platzwechselfrequenz der Protonen, so sind diese während und nach einem Wechsel zum Oberflächensauerstoff einem quasistationären Feld ausgesetzt. Sind die Feldstärke und die thermische Energie groß genug, so können die Protonen in Richtung zur Kathode wandern. Diese, durch die abgezogenen Protonen entstandenen "Löcher", werden von nachfolgenden Protonen "aufgefüllt", wodurch die Löcher in die entgegengesetzte Richtung diffundieren.

Die Aktivierungsenergie für die Dipolorientierung (6-7 kcal/Mol) hat fast den gleichen Wert wie die Energie, die für die Änderung

des Protonenrelaxationsmechanismus nötig ist (5-6 kcal/Mol).

Dies weist darauf hin, daß in beiden Fällen H-Brücken aufgebrochen werden. Da bei der Deutung der dielektrischen Meßergebnisse ein Tunneln der Protonen als wahrscheinlich angenommen wurde, so sollte dieses Tunneln auch das Relaxationsverhalten der Protonenspins beeinflussen. Um aber den Übergang zwischen den beiden Relaxationssystemen (siehe Kapitel 4.7.3) zu ermöglichen, muß sich die Protonendichte in der Nähe der paramagnetischen Verunreinigungen erhöhen. Gerade dies kann durch ein Tunneln der Protonen, das auch in den Festkörper hinein erfolgen sollte, gut erklärt werden. Somit ist also die Änderung des Relaxationsmechanismus sowohl durch die Translation der Protonen entlang der Oberfläche als auch durch ein Tunneln der Protonen möglich.

Mit den in Kapitel 5 angegebenen Adsorptionsmodellen können somit alle Meßergebnisse interpretiert werden.

6. Zusammenfassung

Die Untersuchung der Adsorptionsstrukturen und des dynamischen Verhaltens adsorbierter Alkohole erforderte eine Anzahl von verschiedenen Meßmethoden:

1. Gravimetrie
2. IR-Spektroskopie im Grund- und Oberschwingungsbereich
3. ein mikrokatalytischer Test
4. Gleichstromleitfähigkeitsmessungen
5. dielektrische Verlustmessungen
6. Kernmagnetische Resonanzmessungen

Die Standardaktivierungstemperatur des η - Al_2O_3 betrug 773 K, während die Adsorption des Isobutylalkohols zwischen 343 und 403 K erfolgte.

Es wurden drei wesentlich verschiedene Adsorptionsstrukturen gefunden: reversibel über H-Brücken adsorbierte Moleküle, irreversibel adsorbierte Alkoholmoleküle, die über ihre Sauerstoffe koordinativ an Al^{3+} -Ionen gebunden werden und Carboxylatanionen.

Auch die reversibel adsorbierten Moleküle sollten relativ fest gebunden sein, was der steile Anstieg der Adsorptionsisothermen und die starke Verschiebung der freien OH-Valenzschwingung des Alkohols von 3.640 auf 3.380 bzw. 3.170 cm^{-1} zeigen.

Die Alkoholmoleküle treten als Protonendonatoren auf, was u.a. aus dem Fehlen der freien Alkoholhydroxylbande nach Adsorption geschlossen wird.

Die Oberflächenhydroxylprotonen kommen hier nicht als Protonendonatoren in Frage, zumal gerade die sauersten OH-Gruppen (OIII bei 3.680 und OIIb bei 3.725 cm^{-1}) auch bei höheren Partialdrucken nur gering gestört sind.

Da nach dem Oberflächenmodell nur zwei gute, aber unterschiedliche Protonenakzeptoren (die Typen OI und OII) vorhanden sind, kann erklärt werden, warum gerade zwei Banden der über H-Brücken adsorbierten Alkohole auftreten.

Ketten- und Clusterbildung kann aufgrund des Sättigungscharakters der Adsorptionsisothermen ausgeschlossen werden. Wegen der starken Zunahme der irreversibel und der gleichzeitigen Abnahme der reversibel adsorbierten Moleküle bei sinkender Adsorptionstemperatur wird vermutet, daß ein Teil der irreversiblen Spezies bei hohen Temperaturen nur reversibel gebunden ist. Diese koordinativ an Lewis-Zentren gebundenen Alkoholmoleküle behalten ihre molekulare Struktur bei. Sie konnten daher nach Deuterierung der Methylengruppe getrennt von den Carboxylatanionen nachgewiesen werden.

Die Adsorption bei einer Temperatur von 403 K findet hauptsächlich an Doppelfehlstellen oder an Anionleerstellen des Typs OII statt. Mit dieser Annahme kann auch die Störung der Oberflächenhydroxylbande bei 3.775 cm^{-1} (OIb) erklärt werden, die schon bei kleinsten Belegungsgraden zu beobachten ist. Die Störung wird hervorgerufen durch eine Elektronenumverteilung am benachbarten Adsorptionszentrum. Da die OH-Gruppen OIb gute Protonenakzeptoren sind, können diese OH-Schwingungen auch von H-Brücken gestört werden, die sich zwischen den Hydroxylgruppen der schon koordinativ gebundenen Alkoholmoleküle und den Oberflächensauerstoffionen ausbilden (siehe Adsorptionsstruktur B 1, Kapitel 5.2).

Die Bande bei 3.775 cm^{-1} wird offensichtlich bei Adsorption irreversibel zu 3.560 cm^{-1} verschoben.

Bei niedrigeren Adsorptionstemperaturen (343 K) bilden auch schwächere Zentren eine koordinative Bindung zu den Alkoholmolekülen aus. Es dürfte sich dabei um Anionleerstellen in der Nähe von Gitterbaufehlern oder um Zentren des Typs OI handeln.

Die dritte Adsorptionsstruktur ist das Carboxylatanion. Es ist das Produkt einer langsam ablaufenden Chemisorption, wobei der koordinativ gebundene Alkohol eine Zwischenstufe dieser Reaktion ist.

Bei den IR-Messungen wurde zwischen 3.500 und 1.000 cm^{-1} eine mit der Belegung wachsende, kontinuierliche Absorption festge-

stellt. Die Ursache hierfür sind H-Brückenbindungen, deren Energieniveaus eine quasikontinuierliche Energieverteilung aufweisen.

Da der größte Teil dieses Effektes von irreversibel adsorbierten Molekülen hervorgerufen wird, muß es sich, wie weiter oben schon erwähnt, um H-Brücken handeln, die die koordinativ gebundenen Moleküle zusätzlich zur Oberfläche ausbilden. Eine Bestätigung hierfür ist das Fehlen der freien Alkoholhydroxylschwingung nach Adsorption.

Es wird angenommen, daß die stark adsorbierten Moleküle durch die Wechselwirkung mit den Lewis-Zentren polarisiert sind. Eine zeitweilige Dissoziation der Adsorbatmoleküle sollte zumindest bei erhöhten Temperaturen eine Beweglichkeit der Protonen entlang der Oberfläche ermöglichen.

Bewegliche und saure Protonen konnten mit Hilfe von Gleichstromleitfähigkeitsmessungen und einem katalytischen Test nachgewiesen werden.

Zur weiteren Untersuchung des dynamischen Verhaltens adsorbierter Moleküle wurden kernresonanzspektroskopische und dielektrische Messungen durchgeführt.

Der Verlauf der longitudinalen Protonenrelaxationszeit T_1 des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{H}_9)\text{OD}$ zeigt erst bei rund 175 K ein flaches Minimum. Bei Translationsbewegungen der ganzen Moleküle würde man dieses Minimum bei höheren Temperaturen erwarten. Somit sollten diese Moleküle nur Dreh- und Kippbewegungen ausführen.

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}(\text{D}_9)\text{OH}$ läßt sich in zwei Temperaturbereiche einteilen.

Für $T < 300$ K ist $T_1 \sim \omega_0$ und nahezu konstant. Dasselbe Frequenzverhalten zeigt das reine Aluminiumoxid im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 230 bis 460 K.

Bei tiefen Temperaturen sollten alle Protonen stark von den paramagnetischen Verunreinigungen beeinflusst sein und eine geringe Beweglichkeit besitzen. Nur ein Tunneln der Protonen zwischen den Potentialminima ist wegen der Temperaturunabhängigkeit dieses Prozesses denkbar.

Mit steigender Temperatur ($T > 300$ K) wird ein steiler Abfall von T_1 festgestellt. Dieser Effekt, der auf eine einsetzende Beweglichkeit der Protonen schließen läßt, wird hauptsächlich durch die irreversibel adsorbierten Moleküle verursacht.

Nachdem das reine Aluminiumoxid bis 460 K keine solche Beweglichkeit zeigt, setzen also die adsorbierten Moleküle die zur Translation nötige Aktivierungsenergie herab. Die Frequenzabhängigkeit der longitudinalen Relaxationszeit ist nun:

$$T_1 \sim \sqrt{\omega_0}$$

Um diesen Übergang des Relaxationsmechanismus zu erklären, müßte sich die Protonendichte in der Nähe der paramagnetischen Zentren vergrößern. Dazu nimmt man an, daß die Protonen bei erhöhten Temperaturen in Pseudoporen wandern und eventuell auch in den Festkörper tunneln können. Die dielektrischen Verlustmessungen ergaben bei 348 K vor allem für Frequenzen zwischen 100 und 1.000 Hz Leitfähigkeitsverluste, die zum größten Teil von reversibel adsorbierten Molekülen verursacht werden.

Die Verluste, die durch die Dipolorientierung hervorgerufen werden, sind fast ausschließlich der Wechselwirkung mit den irreversibel adsorbierten Molekülen zuzuschreiben.

Bei 189 K wurde ein Absorptionsmaximum bei $\nu = 5 \cdot 10^4$ Hz beobachtet, das nach Desorption des reversiblen Anteils nicht an Intensität abnimmt.

Eine Dipolorientierung irreversibel adsorbierter Moleküle ist jedoch, vor allem bei tiefen Temperaturen, nicht oder nur in geringem Maße möglich, da die Wechselwirkung mit der Oberfläche in der gleichen Größenordnung sein kann wie diejenige mit dem angelegten äußeren Feld.

Die Ausrichtung der polarisierten Adsorbatmoleküle kann aber hier mit Hilfe eines Austauschprozesses der Alkohol- und der Oberflächenhydroxylprotonen erklärt werden. Eine wesentliche Rolle sollte dabei das Tunneln der Protonen in den jeweiligen Doppelminima spielen, wobei letztere durch das äußere Feld beeinflusst werden können.

L I T E R A T U R

1. H.Knözinger in "The Hydrogen Bond" von P.Schuster, G.Zundel und C.Sandorfy, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford (1976)
2. J.J.Fripiat, Catal.Rev. 5(2),269,(1971)
3. J.J.Fripiat, C. Van der Meersche, R.Touillaux und A.Jelli, J.Phys.Chem. 74,382,(1970)
4. H.Knözinger, Surface Sci. 41,339,(1974)
5. W.Stählin, Dissertation, Univ. München ,(1976)
6. G. Clement, H.Knözinger, W.Stählin und B.Stübner, Iberoamerik. Katalyse-Konf., Lissabon, Juli 1976
7. H.Jeziorowski, H.Knözinger, W.Meye und H.D.Müller, JCS Faraday I 69,1744,(1973)
8. W.K.Hall, F.E.Lutinski und H.R.Gerberich, J.Catal. 3,512,(1964)
9. N.W.Cant und L.H.Little, Canad.J.Chem. 42,802,(1964)
10. M.J.D.Low und V.V.Subba Rao, Canad.J.Chem. 47,1281,(1969)
11. N.Noller, B.Mayerböck und G.Zundel, Surface Sci.33,82,(1972)
12. J.J.Fripiat, A.Jelli, G.Poncelet und J.André, J.Phys.Chem. 69,2185,(1965)
13. A. Soffer und M.Folman, Trans.Faraday Soc. 62,3559,(1966)
14. J.H.Anderson und G.H.Parks, J.Phys.Chem. 72,3662,(1968)
15. M.I.Cruz, W.E.Stone und J.J.Fripiat, J.Phys.Chem.76,3078,(1972)
16. H. Knözinger, Adv.Catal.25, 184,(1976)
17. J.B.Peri und R.B.Hannan, J.Phys.Chem. 64,1526,(1960)
18. J.B.Peri, J.Phys.Chem. 69,211,(1965)
19. B.C.Lippens, Dissertation, Delft, (1961)
20. W.Kleber, "Einführung in die Kristallographie", VEB-Verlag Technik, Berlin, (1970)
21. A.Zecchina, Disc.Faraday Soc. 52,89,(1971)
22. E.Borello, A.Cimino, G.Ghiotti, M.Lo Jacono, M.Schiavello und A.Zecchina, Disc.Faraday Soc. 52,149,(1971)
23. E.Borello, D.Della Gatta, B.Fubini, C.Morterra und G.Venturello, J.Catal. 35,1,(1974)

24. A.Tsyganenko und V.N.Filimonov, J. Molec. Structure 19,579,(1973)
25. H.Knözinger und P.Ratnasamy, Catal.Rev.17, in Druck
26. A.J.Léonard, P.N.Semaille und J.J.Fripiat, Proc.Brit. Ceram.Soc. 103,(1969)
27. D.S.Maciver, W.H.Wilmot und J.M.Bridges, J.Catal. 3,502,(1964)
28. B.G.Linsen in "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents", von B.C.Lippens und J.J.Steggerda, Academic Press, London, New York, (1970)
29. H.Knözinger, H.Bühl und E.Ress, J.Catal. 12,121,(1968)
30. Fa.Sartorius, Aufstellungs- und Bedienungsanleitung für elektronische Mikrowaagen 4102 und 4112
31. H.Knözinger, H.Stolz, H.Bühl, G.Clement und W.Meye, Chemie-Ingenieur-Technik 42,548,(1970)
32. H.Krietenbrink, Diplomarbeit, Univ. München, (1974)
33. M.R.Basila, Appl.Spectroscopy Rev. 1,289,(1968)
34. H.Hobert, G.Marx, P.Fink und H.-R.Schulz, Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, 1,123,(1971)
35. C.Gerthsen, "Physik", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1966)
36. L.H.Little, "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, London, New York, (1966)
37. H.Müller, Dissertation, Univ. München, (1977)
38. G.Kortüm, "Reflektionsspektroskopie", Springer Verlag, Berlin, (1969)
39. L.Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3.Ausgabe, Cornell Univ. Press, Ithaka, New York, 548,(1960)
40. G.Clement, Diplomarbeit, Univ. München, (1966)
41. T.C.Farrar und E.D.Becker, "Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press, New York, San Francisco, London, (1971)
42. H.Pfeifer in "NMR, Grundlagen und Fortschritte", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (1972), S.58
43. P.H.Emmett und S.Brunauer, J.Am.Chem.Soc. 59,1553,(1937)
44. S.J.Gregg und W.Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, New York, (1967)

45. L.J.Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt, (1966)
46. H.Knözinger, Z.Phys.Chem. Neue Folge 69,108,(1970)
47. L.M.Roev und A.N.Terenin, Proc.Akad.Sci.USSR,Phys.Chem.Sect 124,77,(1959)
48. L.M.Roev, Dokl.Akad.Nauk.SSSR 133,531,(1960)
49. P.Schuster, G.Zundel und C.Sandorfy, "The Hydrogen Bond" North Holland Publishing Comp., Amsterdam, New York, Oxford, (1976)
50. G.Zundel und G.-M.Schwab, J.Phys.Chem. 67,771,(1963)
51. C.Bourdéron und C.Sandorfy, J.Chem.Phys. 59,2527,(1973)
52. C.Sandorfy, Canad.J.Spectrosc. 17,24,(1972)
53. C.Bourdéron, J.-J.Péron und C.Sandorfy, J.Phys.Chem. 76,869,(1972)
54. J.W.Hightower und W.K.Hall, J.Amer.Chem.Soc. 90,851,(1968)
55. S.Levy und M.Folman, J.Phys.Chem. 67,1278,(1963)
56. J.J.Fripiat und F.Toussaint, J.Phys.Chem. 67,30,(1963)
57. C.Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", R. Oldenbourg Verlag München, Wien, (1969)
58. N.E.Hill, W.E.Vaughan, A.H.Price und M.Davies, "Dielectric Properties and Molecular Behaviour" Van Nostrand Reinhold Comp., London, (1969)
59. R.L.Mc Intosh, "Dielectric Behaviour of Physically Adsorbed Gases", Edward Arnold Ltd., London, (1966)
60. G.Ebert, Zeitschrift f. Elektrochemie, 65,672,(1961)
61. J.Frenkel, Z.Physik 26,117,(1926)
62. K.W.Wagner, Arch.Elektrotech. 2,371,(1914)
63. A.Freyman und M.Soutif, "La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie", Dunod, Paris, (1960)
64. J.J.Fripiat, A.Jelli, G.Poncelet und J.André, J.Phys.Chem. 69,2185,(1965)
65. E.G.Dérrouane, J.Fraissard, J.J.Fripiat und W.E.E.Stone, Cat. Rev. 7,121,(1972)
66. R.O.Kagel, J.Phys.Chem. 71,844,(1967)
67. J.J.Fripiat, pers. Mitteilung

68. H.Winkler, Z.Naturforsch. A,16,780,(1961)
69. M.M.Mestagh, W.E.Stone und J.J.Fripiat, J.Phys.Chem. 76,1220,(1972)
70. C.P.Poole, "Electron Spin Resonance", Interscience Publishers, John Wiley & Son, New York, London, Sydney, (1967)
71. M.M.Mestagh, W.E.Stone und J.J.Fripiat, JCS Faraday I 72,154,(1976)
72. A.Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford Univ. Press, (1961)
73. I.J.Lowe und D.Tse, Phys.Rev. 166,279, (1968)
74. W.E.Blumberg, Phys.Rev. 119,79,(1960)
75. C.P.Poole und H.A.Farach, "Relaxation in Magnetic Resonance", Academic Press, New York, London, (1971)
76. J.H. van Vleck, Phys.Rev. 74,1168,(1948)
77. S.N.Vinogradov und R.H.Linnell, "Hydrogen Bonding", Van Nostrand Reinhold Comp.,(1971)
78. D.Olivier, P.Lauginie und J.J.Fripiat, Chem.Phys.Letters 40,131,(1976)
79. M.J.R.Hoch, J.Chem.Phys. 65,2522,(1976)
80. W.Schubart, Dissertation, Univ. München, (1977)
81. G.Zundel, "Hydration and Intermolecular Interaction - Infrared Investigations of Polyelectrolyte Membranes", Academic Press, New York und Mir, Moscow, (1972)
82. A.V.Deo und J.G.Dalla Lana, J.Phys.Chem. 73,716,(1969)
83. R.G.Greenler, J.Chem.Phys. 37,2094,(1962)
84. D.S.Maciver, W.H.Wilmot und J.M.Bridges, J.Catal. 3,502,(1964)
85. J.J.Kipling und D.B.Peacall, J.Chem.Soc., 834,(1957)
86. H.Fröhlich, "Theory of Dielectrics", Univ. Press (Clarendon), London, New York, (1958)
87. H. Knözinger, H. Bühl u. K. Kochloefel, J.Catal. 24,57,(1972)

Lebenslauf

06. 10. 1946 geboren in Tittmoning/Traunstein als
Sohn des Oberstleutnant a.D. Erhart
Stübner und seiner Ehefrau Leonore,
geb. Wilczek
- 1953 - 1957 Katholische Volksschule Gräfelfing
- 1957 - 1966 Kurt-Huber-Gymnasium Gräfelfing,
Abschluß: Abitur
- Oktober 1966 - Zeitsoldat in Starnberg-Maxhof,
September 1968 entlassen als Leutnant d. R.
- November 1968 - Physikstudium an der Technischen
Juli 1971 Universität München
Oktober 1969: Vordiplom Teil I
Oktober 1970: Vordiplom Teil II
- November 1971 - Physikstudium an der Technischen
Oktober 1973 Universität Hannover
ab Dezember 1972 Diplomarbeit am
Mineralogischen Institut
25. 10. 1973 Diplomhauptprüfung in Physik
- November 1973 - Doktorarbeit am Physikalisch-Chemischen
Juli 1977 Institut der Universität München und am
Centre de Recherche sur les Solides à
Organisation Cristalline Imparfaite
in Orléans
05. 09. 1975 Eheschließung mit der Ärztin Bettina
Stübner, geb. Iber
- seit Juli 1977 Angestellter bei der Fa. Siemens, München

